



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 37 601 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 198 37 601.4
㉔ Anmeldetag: 19. 8. 98
㉕ Offenlegungstag: 26. 8. 99

⑤① Int. Cl.⁶:
B 05 D 7/26
B 05 D 7/16
C 09 D 151/08
C 09 D 175/04
C 09 D 167/00
C 09 D 163/00
C 09 D 5/46

DE 198 37 601 A 1

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

⑦① Anmelder:
Herberts Gesellschaft mit beschränkter Haftung,
42285 Wuppertal, DE

⑦④ Vertreter:
Türk, Gille, Hrabal, 40593 Düsseldorf

⑦② Erfinder:
Bosch, Werner, Dipl.-Chem. Dr., 42389 Wuppertal,
DE; Kinza, Wolfgang, Dipl.-Chem. Dr., 42781 Haan,
DE; Schmidt, Holger, Dipl.-Chem. Dr., 42115
Wuppertal, DE; Gräwe, Rene, Dipl.-Chem., 84051
Essenbach, DE; Kruckewitt, Sabine, 42115
Wuppertal, DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:

DE	44 16 281 C1
DE	196 52 813 A1
DE	44 37 535 A1
DE	43 37 855 A1
DE	42 37 659 A1
DE	42 24 617 A1
DE	40 32 391 A1
DE	40 00 889 A1
DE	36 28 124 A1
DE	33 01 729 A1
DE	28 11 913 A1
EP	5 81 211 B1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur Mehrschichtlackierung

⑤⑦ Verfahren zur Mehrschichtlackierung durch Auftrag einer wäßrigen Basislackschicht und anschließend einer Klarlackschicht aus einem Pulverklarlack, der Glycidyl(meth)acrylatcopolymere und Verbindungen mit mindestens zwei Carboxylfunktionen enthält, wobei der wäßrige Basislack enthält:

A) 15 bis 80 Gew.-% eines Produktes A1) erhalten durch Polymerisation von radikalisch polymerisierbaren Monomeren in Gegenwart eines carboxyfunktionellen Polykondensats und/oder eines carboxyfunktionellen (Meth)acrylemulsionscopolymeren A2),

B) 85 bis 20 Gew.-% eines carboxyfunktionellen Polyurethanharzes B1) und/oder eines durch radikalische Polymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von wäßrig dispergierten carboxyfunktionellen Polyurethanharzen hergestellten Hybridpolymeren B2),

wobei die Summe der Gew.-% von A) und B) 100 Gew.-% ergibt.

DE 198 37 601 A 1

DE 198 37 601 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Mehrschichtlackierung vom Wasserbasislack/Pulverklarlack-Typ.

Mehrschichtlackierungen vom an sich bekannten Wasserbasislack/Pulverklarlack-Typ entsprechen oftmals nicht den geforderten Ansprüchen bezüglich Steinschlagbeständigkeit.

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung von Wasserbasislack/Pulverklarlack-Mehrschichtlackierungen mit guter Steinschlagfestigkeit.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Mehrschichtlackierung durch Auftrag einer Basislackschicht unter Verwendung eines wäßrigen, ein oder mehrere Pigmente Bindemittel gegebenenfalls Füllstoffe Vernetzer, Lösemittel und/oder lackübliche Additive enthaltenden Basislacks auf ein gegebenenfalls vorbeschichtetes Substrat, und anschließend einer Klarlackschicht unter Verwendung eines Pulverklarlacks, der als Bindemittel Glycidyl(meth)acrylatcopolymer mit einem Epoxidäquivalentgewicht zwischen 250 und 1000 und als Härter ein oder mehrere niedermolekulare oder polymere Verbindungen mit durchschnittlich 2 oder mehr Carboxylfunktionen pro Molekül und/oder Anhydride davon enthält, wobei die Epoxidgruppen der Glycidyl(meth)acrylatcopolymeren in einem Verhältnis von 1,5 : 1 bis 1 : 1,5 zu den freien und/oder latent als Anhydrid gebundenen Carboxylfunktionen der Härter vorliegen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß ein wäßriger Basislack verwendet wird, der als Bindemittel enthält:

- A) 15 bis 80 Gew.-% eines Reaktionsproduktes A1) aus
 - a) 5 bis 95 Gew.-% eines carboxyfunktionellen Polykondensats, das zusätzlich Epoxidgruppen enthalten kann, und
 - b) 95 bis 5 Gew.-% mindestens eines radikalisch polymerisierbaren olefinisch ungesättigten Monomeren, wobei sich die Mengenangaben der Bestandteile a) und b) auf den Festkörper beziehen und ihre Summe stets 100 Gew.-% beträgt, das erhalten wurde durch Polymerisation von b) in Anwesenheit von a), und/oder
- 25 eines carboxyfunktionellen (Meth)acrylemulsionscopolymeren A2),
- B) 85 bis 20 Gew.-% eines carboxyfunktionellen Polyurethanharzes B1) und/oder
- 30 eines durch radikalische Polymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von wäßrig dispergierten carboxyfunktionellen Polyurethanharzen hergestellten Hybridpolymeren B2), wobei die Summe der Gew.-% von A) und B) 100 Gew.-% ergibt, und
- C) 0 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus A) und B), eines oder mehrerer weiterer von A) und B) unterschiedlicher Bindemittel, wobei sich sämtliche Gew.-%-Angaben jeweils auf den Festkörper beziehen.

Die in den zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen verwendeten wäßrigen Basislacken einsetzbare Bindemittelkomponente A1) kann hergestellt werden durch radikalische Emulsionspolymerisation von A1a) 5 bis 95 Gew.-% eines wäßrig vorliegenden carboxyfunktionellen Polykondensats, das zusätzlich Epoxidgruppen enthalten kann, und A1b) 95 bis 5 Gew.-% mindestens eines radikalisch polymerisierbaren olefinisch ungesättigten Monomeren. Ein derartiges Polykondensat vom Typ A1a) ist frei von Urethangruppen.

Geeignete Polykondensate der Komponente A1a) können beispielsweise hergestellt werden durch Umsetzung von i) halogenfreien Polycarbonsäureeinheiten, ii) Neutralisationsmitteln und iii) OH-Gruppen enthaltenden Polymeren oder Polykondensaten mit einer Hydroxylzahl von 20 bis 150 mg KOH/g und anschließender Lösung und/oder Dispergierung in Wasser. Geeignete Polykondensate der Komponente A1a) können auch beispielsweise gemäß DE-A-28 11 913 oder 45 DE-A-33 01 729, auf die hier Bezug genommen wird, durch Umsetzung von i) halogenfreien Polycarbonsäureeinheiten, ii) Neutralisationsmitteln, iii) OH-Gruppen enthaltenden Polymeren mit einer Hydroxylzahl von 20 bis 150 mg KOH/g und iv) Epoxidverbindungen und anschließender Lösung und/oder Dispergierung in Wasser hergestellt werden.

Das gewichtsmittlere Molekulargewicht derartiger Polykondensate liegt beispielsweise bei 2000 bis 100000, bevorzugt bei 6000 bis 50000 (Gelchromatographie, Polystyrol-Standard). Ihre Säurezahl in Wasser beträgt beispielsweise 1 bis 200, vorzugsweise 5 bis 150 mg KOH/g, bezogen auf Festharz. Die Iodzahl liegt beispielsweise unterhalb von 50, vorzugsweise unterhalb von 20 und besonders bevorzugt unterhalb von 5, bezogen auf Festharz.

Bevorzugte halogenfreie Polycarbonsäureeinheiten i) zur Herstellung der Komponente A1a) sind Trimellithsäure-Einheiten enthaltende Polycarbonsäureanhydridgemische, die sich z. B. durch Umsetzung von Trimellithsäureanhydrid mit entsprechenden zwei- und/oder höherwertigen Alkoholen in üblicher Weise herstellen lassen. Die Säurezahl (in Wasser) dieser Verbindungen liegt beispielsweise zwischen 10 und 1000, vorzugsweise zwischen 100 und 800 mg KOH/g.

Bevorzugte Neutralisationsmittel ii) zur Herstellung der Komponente A1a) sind organische Basen, wie aliphatische sekundäre und/oder tertiäre Amine, beispielsweise Trimethyl-, Triethyl- und Tripropylamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N-Methylmorpholin, Diisopropanolamin, Dimethylethanolamin. Die Basenmenge wird beispielsweise so gewählt, daß ein Neutralisationsgrad von 50 bis 120%, vorzugsweise von 55 bis 100%, bezogen auf die freien Carboxylgruppen der Bindemittelkomponente A1) resultiert.

Als OH-Gruppen enthaltende Polymere iii) zur Herstellung der Komponente A1a) können beispielsweise OH-Gruppen enthaltende (Meth)acrylcopolymere verwendet werden. Bevorzugte OH-Gruppen enthaltende Polymere iii) zur Herstellung der Komponente A1a) sind Polyester mit freien OH-Gruppen. Sie können aus Polycarbonsäuren wie beispielsweise Phthal-, Isophthal-, Terephthal-, Trimellith-, Pyromellith-, Malein-, Fumar-, Endomethylen-tetrahydrophthal-, Hexahydrophthal-, Bernstein-, Adipin-, Azelain-, Sebacin-, Dodecandicarbonsäure und deren möglichen Anhydriden sowie geeigneten Alkoholkomponenten, wie aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Polyolen mit 2 bis 4 OH-Gruppen pro Molekül, wie Ethylenglykol, Propandiol, Butandiol, Pentandiol, Neopentylglykol, Hexandiol, Diethylenglykol, Glycerin, Trimethylethanol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit hergestellt werden. Die Polycarbon-

säuren und Polyalkohole können dabei teilweise durch Monocarbonsäuren bzw. Monoalkohole in an sich bekannter Weise ersetzt sein.

Das Festkörperverhältnis von Polycarbonsäureanhydridgemisch i) zu OH-Gruppen enthaltenden Polymeren iii) liegt bei der Herstellung der Komponente A1a) beispielsweise zwischen 50 : 50 und 10 : 90, vorzugsweise von 40 : 60 bis 15 : 85.

Bevorzugte Epoxidverbindungen iv), die gegebenenfalls zur Herstellung der Komponente A1a) verwendet werden können, sind epoxidierte Öle, z. B. solche auf Basis von Soja-, Lein-, Tall- und/oder Ricinenöl mit Epoxidzahlen von 1 bis 50, vorzugsweise von 2 bis 25 und insbesondere 3 bis 15. Die Epoxidgruppen der Komponente iv) reagieren unter Esterbildung mit den Carboxylgruppen der aus i) und iii) erhaltenen Reaktionsgemische. Das Verhältnis des freien Carboxylgruppenäquivalents dieses Reaktionsgemisches zu dem Epoxidgruppenäquivalent von iv) beträgt beispielsweise 3 : 1 bis 1 : 3, vorzugsweise 1,25 : 1 bis 1 : 1,25.

Als Komponente A1b) können olefinisch ungesättigte Monomere, und zwar praktisch alle radikalisch polymerisierbaren Monomeren in Frage, beispielsweise solche, die dem Q- und e-Schema nach Alfrey und Price oder den Copolymerisationsparametern (vgl. z. B. Brandrup, Immergut, Polymer Handbook, 2nd ed. (1975) John Wiley Sohn, New York), entsprechen.

Beispiele für olefinisch ungesättigte Monomere der Komponente A1b) sind Vinylester von aliphatischen Carbonsäuren, wie z. B. Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylester verzweigter (C9-C12)-Carbonsäuren, wie Versäurevinylester; Vinylether, beispielsweise Methyl-, Ethyl- oder Alkylvinylether mit 3 bis 6 C-Atomen; Allylether wie Allylglycidylether; N-Vinylpyrrolidon; Vinylaromaten wie Styrol, alpha-Methylstyrol, Vinyltoluol; (Meth)acrylsäureester wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, die verschiedenen isomeren Butyl(meth)acrylate, isomere Octyl(meth)acrylate, z. B. 2-Ethylhexyl(meth)acrylat; (Meth)acrylamid, N-Methylol(meth)acrylamid, (Meth)acrylnitril; Ester und Amide von alpha,beta-ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren wie Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure; Monomere vom Typ mehrfach ungesättigter Verbindungen wie Divinylbenzol, Ethandioldi(meth)acrylat, Hexandioldi(meth)acrylat, Glycerintri(meth)acrylat. Werden mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere eingesetzt, so beträgt ihr Anteil beispielsweise 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren A1b).

Es ist auch möglich als Monomere A1b) solche mit funktionellen Gruppen einzusetzen, z. B. mit solchen chemischen Gruppierungen, die im aufgetragenen wässrigen Basislack zur Vernetzung führen können, wie beispielsweise Carbonsäure-, Hydroxy- und Epoxidgruppen.

Beispiele für Monomere, die Carbonsäuregruppierungen tragen, sind alpha,beta-ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren, wie z. B. Crotonsäure, Sorbinsäure, Itaconsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Halbester der Itaconsäure, der Fumarsäure und der Maleinsäure, bevorzugt aber (Meth)acrylsäure.

Beispiele für ungesättigte Monomere, die Epoxidgruppen aufweisen, sind ungesättigte Glycidylester oder -ether wie z. B. (Meth)allylglycidylether, 3,4-Epoxy-1-vinylcyclohexan, Epoxycyclohexyl(meth)acrylat, bevorzugt aber Glycidylacrylat und/oder Glycidylmethacrylat.

Beispiele für olefinisch ungesättigte Monomere, die Hydroxylgruppen aufweisen, sind insbesondere Hydroxyalkyl(meth)acrylate, wie Hydroxyethyl(meth)acrylat, sowie die Hydroxypropyl- und -butyl(meth)acrylate.

Die Mengenverhältnisse der Komponenten A1a) und A1b) können in weiten Grenzen schwanken. Vorzugsweise werden 10 bis 90 Gew.-% der Komponente A1a) mit 90 bis 10 Gew.-% der Monomeren A1b) umgesetzt, jeweils bezogen auf den Festkörper. Bevorzugte Dispersionscopolymerisate können als Monomereinheiten bezogen auf die Menge der Komponente A1b) bis zu 100 Gew.-% Methylmethacrylat und/oder n-Butylacrylat, 0 bis 20 Gew.-% Hydroxyethylmethacrylat, 0 bis 20 Gew.-% Glycidylmethacrylat und 0 bis 20 Gew.-% (Meth)acrylsäure enthalten, wobei die Summe der Gew.-% stets 100 Gew.-% beträgt. Besonders bevorzugt ist ein Mischungsverhältnis, das 15 bis 80 Gew.-% Methylmethacrylat, 15 bis 50 Gew.-% n-Butylacrylat, 0 bis 15 Gew.-% Hydroxyethylmethacrylat, 0 bis 15 Gew.-% Glycidylmethacrylat und 0 bis 5 Gew.-% (Meth)acrylsäure als Monomereinheiten enthält.

Die Herstellung der Bindemitteldispersion A1) wird bevorzugt als Emulsionspolymerisation im wässrigen Medium, beispielsweise bei Temperaturen im Bereich zwischen 0 und 150°C, vorzugsweise zwischen 20 und 100°C, insbesondere zwischen 40 und 90°C, gegebenenfalls unter Druck, durchgeführt. Die Komponente A1a) wird beispielsweise als 5 bis 65 gew.-%iges wässriges System vorgelegt und dann mit den olefinisch ungesättigten Monomeren A1b) unter Zusatz eines Polymerisationsinitiators und gegebenenfalls weiterer üblicher Zusätze wie Emulgatoren und/oder Schutzkolloiden sowie Molekulargewichtsreglern polymerisiert. Das wässrige Medium des Polymerisationsansatzes kann allein aus der wässrigen Komponente A1a) stammen, im allgemeinen wird jedoch noch Wasser dem Ansatz zugegeben, um die besten Bedingungen für die Emulsionspolymerisation zu erreichen.

Die Polymerisat- bzw. Bindemitteldispersionen A1) können selbstvernetzend oder fremdvernetzend sein. Zur Fremdvernetzung können übliche Vernetzer mit geeigneten funktionellen Gruppen verwendet werden, die z. B. beim Erwärmen oder Einbrennen mit den reaktiven Gruppen der Komponente A1) reagieren.

Bei den in den zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen verwendeten wässrigen Basislacken eingesetzten Bindemittelkomponenten A) kann es sich aber auch um carboxyfunktionelle (Meth)acrylemulsionscopolymeren A2) handeln, die gegebenenfalls im Gemisch mit einer vorstehend beschriebenen Bindemittelkomponente A1) vorliegt. Die carboxyfunktionellen (Meth)acrylemulsionspolymere A2) können beispielsweise durch radikalische Emulsionscopolymerisation von carboxyfunktionellen olefinisch ungesättigten Monomeren sowie mindestens einem radikalisch polymerisierbaren olefinisch ungesättigten Comonomeren hergestellt werden. Bei dem carboxyfunktionellen olefinisch ungesättigten Monomeren und/oder dem mindestens einen radikalisch polymerisierbaren olefinisch ungesättigten Comonomeren kann es sich z. B. um ein(e) (Meth)acrylgruppe aufweisendes Monomer handeln (der Ausdruck (Meth)acryl steht hier für Acryl und/oder Methacryl). Die olefinisch ungesättigten Monomeren können beispielsweise so gewählt werden, daß sie dem Q- und e-Schema nach Alfrey und Price oder den Copolymerisationsparametern (vgl. z. B. Brandrup, Immergut, Polymer Handbook, 2nd ed. (1975) John Wiley Son, New York) entsprechen.

Beispiele für carboxyfunktionelle Monomere zur Herstellung der Komponente A2) sind alpha,beta-ethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren, wie z. B. Crotonsäure, Sorbinsäure, Itaconsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Halb-

ster der Itaconsäure, der Fumarsäure und der Maleinsäure, bevorzugt aber (Meth)acrylsäure.

Beispiele für olefinisch ungesättigte Comonomere zur Herstellung der Komponente A2) sind Vinylester von aliphatischen Carbonsäuren, wie z. B. Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylester verzweigter (C₉-C₁₂)-Carbonsäuren, wie Versäurevinylester; Vinylother, beispielsweise Methyl-, Ethyl- oder Alkylvinylether mit 3 bis 6 C-Atomen; Allylother wie Allylglycidylether; N-Vinylpyrrolidon; Vinylaromaten wie Styrol, alpha-Methylstyrol, Vinyltoluol; (Meth)acrylsäureester wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, die verschiedenen isomeren Butyl(meth)acrylate, isomere Octyl(meth)acrylate, z. B. 2-Ethylhexyl(meth)acrylat; (Meth)acrylamid, N-Methylol(meth)acrylamid, (Meth)acrylnitril; Ester und Amide von alpha,beta-ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren wie Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure; Monomere vom Typ mehrfach ungesättigter Verbindungen wie Divinylbenzol, Ethandioldi(meth)acrylat, Hexandioldi(meth)acrylat, Glycerintris(meth)acrylat. Werden mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere eingesetzt, so beträgt ihr Anteil beispielsweise 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren zur Herstellung der Komponente A2).

Es ist auch möglich als Monomere zur Herstellung der Komponente A2) solche mit funktionellen Gruppen einzusetzen, z. B. mit solchen chemischen Gruppierungen, die im aufgetragenen wässrigen Basislack zur Vernetzung führen können, wie beispielsweise Hydroxy- und Epoxidgruppen.

Beispiele für ungesättigte Monomere, die Epoxidgruppen aufweisen, sind ungesättigte Glycidylester oder -ether wie z. B. (Meth)allylglycidylether, 3,4-Epoxy-1-vinylcyclohexan, Epoxycyclohexyl(meth)acrylat, bevorzugt aber Glycidylacrylat und/oder Glycidylmethacrylat.

Beispiele für olefinisch ungesättigte Monomere, die Hydroxylgruppen aufweisen, sind insbesondere Hydroxyalkyl(meth)acrylate, wie Hydroxyethyl(meth)acrylat, sowie die Hydroxypropyl- und -butyl(meth)acrylate.

Die Herstellung der Bindemitteldispersionen A2) erfolgt durch dem Fachmann bekannte Emulsionspolymerisation in wässrigem Medium, beispielsweise bei Temperaturen im Bereich zwischen 0 und 150°C, vorzugsweise zwischen 20 und 100°C, insbesondere zwischen 40 und 90°C, gegebenenfalls unter Druck. Die olefinisch ungesättigten Monomeren werden dabei unter Zusatz eines Polymerisationsinitiators und gegebenenfalls weiterer üblicher Zusätze wie Emulgatoren und/oder Schutzkolloide sowie Molekulargewichtszugregler polymerisiert.

Bei den in den zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen verwendeten wässrigen Basislacken insbesondere in Form wässriger Polyurethandispersionen einsetzbaren carboxyfunktionellen Polyurethanharzen B1) handelt es sich beispielsweise um in beliebiger Weise kettenverlängerte carboxyfunktionelle Polyurethanprepolymere.

Beispielsweise kann es sich bei den carboxyfunktionellen Polyurethanharzen B1) um wässrige Polyurethandispersionen handeln, die durch Kettenverlängerung von gegenüber Polyisocyanaten reaktiven, aktiven Wasserstoff und Carboxylgruppen enthaltenden Polyurethanprepolymeren mit Polyisocyanaten hergestellt werden können.

Bevorzugt handelt es sich bei den carboxyfunktionellen Polyurethanharzen B1) jedoch um wässrige Polyurethandispersionen, die durch Kettenverlängerung isocyanat- und carboxyfunktioneller Polyurethanprepolymerer mit Polyaminen, Hydrazin(derivaten), Wasser und/oder Polyolen hergestellt werden können.

Beispielsweise kann deren Herstellung erfolgen durch:

- 1) Herstellung eines linearen oder verzweigten, nicht gelierten, Carboxylgruppen enthaltenden sowie isocyanatfunktionellen Polyurethanprepolymeren in einem organischen Lösemittel oder in Abwesenheit von Lösemitteln,
- 2) Umsetzung der freien Isocyanatgruppen des Polyurethanprepolymeren gegebenenfalls nach dessen teilweiser oder vollständiger Neutralisation und Überführung in die wässrige Phase mit einer oder mehreren gegenüber Isocyanatgruppen zur Addition befähigten und eine Kettenverlängerung bewirkenden Verbindungen, ausgewählt aus Polyaminen, Hydrazin(derivaten), Wasser und/oder Polyolen.

Dabei werden die Mengenanteile der einzelnen Edukte so gewählt und die Reaktion so geführt, daß das fertige Polyurethanharz bevorzugt ein Zahlenmittel der Molmasse (Mn) von 2500 bis 1000000, eine Hydroxylzahl von 0 bis 100, besonders bevorzugt von 0 bis 60 mg KOH/g, bezogen auf Festharz und eine Säurezahl aufgrund des Gehaltes an Carboxylgruppen von 5 bis 60, besonders bevorzugt 10 bis 40 mg KOH/g, bezogen auf Festharz aufweist.

Die in Verfahrensschritt 1) erfolgende Herstellung des linearen oder verzweigten, nicht gelierten, Carboxylgruppen enthaltenden sowie isocyanatfunktionellen Polyurethanprepolymeren kann beispielsweise erfolgen durch Umsetzung einer oder mehrerer Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen, insbesondere einem oder mehreren Polyolen, bevorzugt Diolen, mit einem oder mehreren organischen Polyisocyanaten, bevorzugt Diisocyanaten und mit einer oder mehreren Verbindungen mit mehr als einer, bevorzugt zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen und mindestens einer Carboxylgruppe.

Beispielsweise kann ein als Ausgangsprodukt verwendbares, NCO-Gruppen enthaltendes Polyurethanprepolymer hergestellt werden durch Umsetzung in wasserfreiem Milieu von b1) mindestens einer linearen oder verzweigten Verbindung, die mindestens zwei gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen trägt mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht (Mw) von 60 bis 10000, bevorzugt 60 bis 6000, b2) mindestens einem organischen Polyisocyanat, insbesondere Diisocyanat und b3) mindestens einer Verbindung mit mehr als einer mit Isocyanat reaktiven Gruppen und mindestens einer Carboxylgruppe, mit einer zahlenmittleren Molmasse (Mn) bis zu 10000, bevorzugt bis zu 2000 in einem NCO/OH-Verhältnis von über 1 bis 4 : 1.

Bevorzugt handelt es sich bei der vorstehend genannten linearen oder verzweigten Verbindung der Komponente b1) um mindestens ein Polyol auf der Basis eines oder mehrerer Polyether, Polyester und/oder Polycarbonate, mit mindestens zwei OH-Gruppen im Molekül und einem Zahlenmittel der Molmasse (Mn) von 600 bis 10000, bevorzugt über 1000 und unter 6000, gegebenenfalls unter Mitverwendung von einem oder mehreren zumindest difunktionellen niedermolekularen Alkoholen und/oder Aminen und/oder Aminoalkoholen mit einer Molmasse unter 600, bevorzugt unter 400.

Als Komponente b2) können beliebige organische Polyisocyanate, wie z. B. Diisocyanate eingesetzt werden. Es können aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder araliphatische Diisocyanate eingesetzt werden. Beispiele für geeig-

ne Diisocyanate sind Hexandiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)methan, Bis-(4-isocyanatophenyl)methan, Tetramethylxylendiisocyanat und 1,4-Cyclohexandiisocyanat.

Als Komponente b3) können bevorzugt niedermolekulare Verbindungen verwendet werden, die mehr als eine, bevorzugt zwei oder mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reagierende Gruppen und mindestens eine Carboxylgruppe enthalten. Geeignete mit Isocyanatgruppen reagierende Gruppen sind insbesondere Hydroxylgruppen und primäre und sekundäre Aminogruppen. Die Carboxylgruppen können beispielsweise durch Verwendung von Hydroxyalkancarbonsäuren als Komponente b3) eingeführt werden. Bevorzugt sind Dihydroxyalkansäuren, insbesondere alpha, alpha-Dimethylolalkansäuren wie alpha, alpha-Dimethylolpropionsäure.

Die Mengen an b1), b2) und b3) werden so gewählt, daß bei der Umsetzung ein Umsetzungsprodukt mit lateralen und/oder terminalen NCO-Gruppen entsteht, d. h. es wird mit einem Polyisocyanatüberschuß gearbeitet. Man kann mit einem NCO- zu OH-Verhältnis von über 1 bis 4 : 1 arbeiten, bevorzugt ist der Bereich von 1,1 bis 2 : 1, besonders bevorzugt von 1,1 bis 1,7 : 1. Das Umsetzungsprodukt kann verzweigt aufgebaut sein, bevorzugt ist es im allgemeinen aber linear aufgebaut mit terminalen NCO-Gruppen.

Das in Verfahrensschritt 1) erhaltene isocyanat- und carboxyfunktionelle Polyurethanprepolymere wird in Verfahrensschritt 2) kettenverlängert durch Umsetzung der freien Isocyanatgruppen mit einer oder mehreren gegenüber Isocyanatgruppen zur Addition befähigten und eine Kettenverlängerung bewirkenden Verbindungen, ausgewählt aus Polyaminen, Hydrazin(derivaten), Wasser und/oder Polyolen. Im Falle von Wasser erfolgt die Kettenverlängerung durch Hydrolyse von NCO-Gruppen zu NH₂-Gruppen und deren spontane Addition an NCO-Gruppen. Die Umsetzung der freien Isocyanatgruppen mit einer oder mehreren gegenüber Isocyanatgruppen zur Addition befähigten und eine Kettenverlängerung bewirkenden Verbindungen kann vor Überführung des in Verfahrensschritt 1) erhaltenen isocyanat- und carboxyfunktionellen Polyurethanprepolymers in eine wäßrige Dispersion erfolgen. Außer im Falle von Wasser als Kettenverlängerungsmittel erfolgt die Kettenverlängerung jedoch bevorzugt parallel zur oder nach der Überführung in eine wäßrige Dispersion. Zur Überführung in eine wäßrige Dispersion können die Carboxylgruppen des Polyurethanprepolymers bevorzugt zuvor teilweise oder vollständig neutralisiert werden, beispielsweise mit einem Amin oder Alkoholamin.

Ebenfalls bevorzugte carboxyfunktionelle Polyurethanharze B1) sind wäßrige Polyurethandispersionen, die durch Kettenverlängerung alkoxy- oder acyloxysilan- und carboxyfunktioneller Polyurethanprepolymere unter Zusatz von Wasser hergestellt werden können. Es handelt sich dabei beispielsweise um wäßrige Polyurethandispersionen auf Basis von Polyurethanharzen mit einem Zahlenmittel der Molmasse (M_n) von 2500 bis 1000000, einem Gehalt von 2 bis 150 mmol, bevorzugt 3 bis 100 mmol, besonders bevorzugt 7 bis 70 mmol Siloxanbrücken (-Si-O-Si-) pro 100 g Festharz, einer Hydroxylzahl von 0 bis 100, bevorzugt 0 bis 60 mg KOH/g, bezogen auf Festharz und einer Säurezahl aufgrund des Gehaltes an Carboxylgruppen von 5 bis 60, bevorzugt 10 bis 40 mg KOH/g, bezogen auf Festharz. Die Polyurethanharze können linear oder verzweigt aufgebaut sein oder in Form von Mikrogelen vorliegen.

Die unter Ausbildung von Siloxanbrücken kettenverlängerten Polyurethanharze B1) können beispielsweise hergestellt werden, indem man ein Carboxylgruppen enthaltendes Polyurethanprepolymer, das mindestens eine R'OSi-Gruppe aufweist, worin

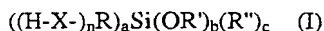
R' = C₁- bis C₈-Alkyl oder C(O)R'', und

R'' = C₁- bis C₁₀-Alkyl

und das in Gegenwart eines organischen Lösemittels vorliegen kann, einer Kettenverlängerung unterzieht, indem man Wasser in mindestens stöchiometrischer Menge zur Hydrolyse der R'OSi-Gruppen zusetzt, das Reaktionsprodukt während oder nach der Kettenverlängerung gegebenenfalls nach vollständiger oder teilweiser Neutralisation in eine wäßrige Dispersion überführt und gegebenenfalls vorhandenes Lösemittel abdestilliert, wobei die Mengenanteile der einzelnen Edukte so gewählt werden, daß die fertigen Polyurethanharze die vorstehend zur Definition der Dispersionen angegebenen Spezifikationen aufweisen.

Die Herstellung der Polyurethanprepolymere mit R'OSi-Gruppen kann beispielsweise erfolgen durch:

- 1) Herstellung eines linearen oder verzweigten, nicht gelierten, Carboxylgruppen enthaltenden sowie isocyanatfunktionellen Polyurethanprepolymers in einem organischen Lösemittel oder in Abwesenheit von Lösemitteln,
- 2) Umsetzung der freien Isocyanatgruppen des Polyurethanprepolymers mit einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel



mit X=O,S,NH oder NR''', bevorzugt NH oder NR''', R=ein bifunktioneller, trifunktioneller oder tetrafunktioneller, bevorzugt bifunktioneller organischer Rest mit einem Molekulargewicht von 13 bis 500, bevorzugt (Ar)alkylen mit 1 bis 12 C-Atomen, besonders bevorzugt Alkylen mit 1 bis 12 C-Atomen, R'=C₁- bis C₈-Alkyl oder C(O)R'', bevorzugt C₁- bis C₄-Alkyl, R'' = R'''=C₁- bis C₁₀-Alkyl, wobei R'' und R''' gleich oder verschieden sein können, R'''=C₁- bis C₈-Alkyl, a=1, 2 oder 3, bevorzugt 1, b=1, 2 oder 3, bevorzugt 2 oder 3, c=0, 1 oder 2, n=1 bis 3' bevorzugt 1 oder 2, besonders bevorzugt 1, wobei mehrere Reste R', R'' und R''' gleich oder verschieden sind und worin die Summe aus a plus b plus c vier ergibt, gegebenenfalls im Gemisch mit einem oder mehreren NH₂- und/oder NH-Gruppen tragenden Alkanolaminen mit einer OH-Funktionalität von mindestens 1.

Bezüglich Verfahrensschritt 1) der Herstellung des linearen oder verzweigten, nicht gelierten, Carboxylgruppen enthaltenden sowie isocyanatfunktionellen Polyurethanprepolymers gilt das Gleiche, wie vorstehend bei Verfahrensschritt 1) für die Herstellung der durch Kettenverlängerung isocyanat- und carboxyfunktioneller Polyurethanprepolymere mit Polyamin, Hydrazin(derivaten), Wasser und/oder Polyol hergestellten carboxyfunktionellen Polyurethanharze B 1) beschrieben.

Bei den im Verfahrensschritt 2) eingesetzten Verbindungen der vorstehenden allgemeinen Formel (I) handelt es sich

um Silanderivate, die gegenüber Isocyanatgruppen zur Addition befähigte, aktiven Wasserstoff enthaltende Gruppen vom Typ $(H-X)_nR$ -aufweisen. Als aktiven Wasserstoff enthaltende, funktionelle Gruppen HX- sind Amingruppen bevorzugt. n besitzt Werte von 1 bis 3, bevorzugt nimmt n den Wert 1 an. Beim Rest R handelt es sich um einen bifunktionellen bis tetrafunktionellen, bevorzugt bifunktionellen organischen Rest, der chemisch inerte Gruppen oder Substituenten tragen kann, mit einem Molekulargewicht von 13 bis 500. Bevorzugt handelt es sich beim Rest R um einen bifunktionellen (Ar)alkylenrest mit 1 bis 12 C-Atomen. Ein Alkylenrest mit 1 bis 12 C-Atomen ist als Rest R besonders bevorzugt.

Weiterhin enthält das Silanderivat der allgemeinen Formel (I) 1 bis 3, bevorzugt 2 oder 3 an Silizium gebundene Gruppen -OR', wobei R' bevorzugt die Bedeutung von C1- bis C8-Alkyl besitzt.

Als einige bevorzugte Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel (I) seien beta-Aminoethyltriethoxysilan, gamma-Aminopropyltriethoxysilan, gamma-Aminopropyltrimethoxysilan, gamma-Aminopropylethyl-diethoxysilan, gamma-Aminopropylphenyl-diethoxysilan, gamma-Aminopropyltrimethoxysilan, delta-Aminobutyltriethoxysilan, delta-Aminobutylethyl-diethoxysilan, N-(2-Aminoethyl-3-aminopropyl)trimethoxysilan, N-2-Aminoethyl-3-aminopropyl-tris(2-ethylhexoxy)silan, 6-(Aminohexylaminopropyl)trimethoxysilan, N-Aminoethyl-3-aminopropyl-methyl-dimethoxysilan genannt.

Die Umsetzung des NCO-funktionellen Polyurethanprepolymeren zum R'OSi-funktionalisierten Polyurethanprepolymeren erfolgt unter vollständigem Verbrauch der HX-Gruppen der Verbindungen der allgemeinen Formel (I). Bevorzugt werden Isocyanatgruppen und HX-Gruppen stöchiometrisch im Verhältnis 1 : 1 miteinander zur Reaktion gebracht. Im so erhaltenen Polyurethanprepolymeren gegebenenfalls noch verbliebene restliche freie Isocyanatgruppen können vor der Überführung des Prepolymeren in die Wasserphase mit den üblichen gegenüber Isocyanat zur Addition befähigten, aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindungen umgesetzt werden. Beispiele für geeignete aktiven Wasserstoff enthaltende Verbindungen sind Monoalkohole, Diole, Polyole, Glykolether, Monoamine, Diamine, Polyamine, Hydrazin(derivate).

Das der Polyurethandispersion zugrundeliegende Polyurethanharz kann Hydroxylgruppen besitzen. Ist dieses gewünscht, so kann das NCO-Gruppen enthaltende Polyurethanprepolymer bei der Herstellung des R'OSi-funktionalisierten Polyurethanprepolymeren mit mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) und mit mindestens einem NH_2 - und/oder NH-Gruppen tragenden Alkanolamin mit einer OH-Funktionalität von mindestens 1 umgesetzt werden. Die Umsetzung erfolgt unter vollständigem Verbrauch der HX-Gruppen der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und der NH-Gruppen des Alkanolamins. Die Isocyanatgruppen des NCO-funktionellen Polyurethanprepolymeren werden mit den HX-Gruppen von den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und den NH-Gruppen des Alkanolamins bevorzugt im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht. Dabei können das Alkanolamin und die Verbindung der allgemeinen Formel (I) in Mischung oder nacheinander mit dem NCO-funktionellen Polyurethanprepolymer umgesetzt werden.

Bei den NH_2 - und/oder NH-Gruppen tragenden Alkanolaminen mit einer OH-Funktionalität von mindestens 1 handelt es sich um Verbindungen, die als Lieferanten für Hydroxylgruppen in der Polyurethanharzdispersion dienen können. Die NH- oder NH_2 -Gruppen der Alkanolamine weisen gegenüber den Isocyanatgruppen des NCO-funktionellen Polyurethanprepolymeren eine im Vergleich zu ihren OH-Gruppen deutlich höhere Reaktivität auf, d. h. bevorzugt reagieren die NH- bzw. NH_2 -Gruppen mit den Isocyanatgruppen unter Harzstoffbildung.

Beispiele für geeignete Alkanolamine mit einer OH-Funktionalität von mindestens 1 sind Monoalkanolamine und Dialkanolamine, z. B. Diethanolamin, N-Methylethanolamin, Diisopropanolamin, N-Ethylisopropanolamin, Monoisopropanolamin, Ethanolamin, 2,2-Aminoethoxyethanol, Monoethylethanolamin, Butylethanolamin, Cyclohexylethanolamin, 3-Aminopropanol, 2-Aminobutanol-1.

Es kann zweckmäßig sein, wenn anstelle der oder gemeinsam mit den NH_2 - und/oder NH-Gruppen tragenden Alkanolaminen auch ein oder mehrere aliphatische C4-C36-Alkohole und/oder -Amine eingesetzt werden, deren Umsetzung dann in der Regel unter vollständigem Verbrauch ihrer OH-, NH- und/oder NH_2 -Gruppen erfolgt. Fettamine und/oder Fettalkohole mit mehr als 12 C-Atomen sind bevorzugt. Beispiele sind Laurylalkohol, Stearylalkohol sowie die entsprechenden Amine. Es können dann Siloxanbrücken aufweisende Polyurethanharze erhalten werden, deren OH-Zahl im Bereich von 0 bis 100 mg KOH/g beliebig einstellbar ist.

Das R'OSi- und carboxyfunktionelle, gegebenenfalls neutralisierte Polyurethanprepolymer wird einer Hydrolyse und als deren Folge einer Kettenverlängerung unterworfen. Zur Hydrolyse und der damit bedingten Kettenverlängerung kann die gesamte Wassermenge, die zur Herstellung der Dispersion erforderlich ist, verwendet werden. Die R'OSi-Gruppen des Polyurethanprepolymeren sind hydrolyseempfindlich. Über den Verlauf der Wasserzugabe kann gesteuert werden, daß das Polyurethanharz B1) Silizium in Form von in den Polyurethanteil eingebundenen Siloxanbrücken (-Si-O-Si-) enthält. Dazu erfolgt die Hydrolyse bevorzugt zunächst mit einer geringen zur Überführung in die wäßrige Phase nicht ausreichenden Wassermenge, bevorzugt bis zum zehnfachen stöchiometrischen Überschuß, besonders bevorzugt bis zum fünffachen stöchiometrischen Überschuß, berechnet auf die zur Hydrolyse der R'OSi-Gruppen notwendige Wassermenge. Dazu wird dem R'OSi-funktionalisierten Polyurethanprepolymer eine zur Hydrolyse der R'OSi-Gruppen notwendige Wassermenge zugesetzt. Das Wasser wird bevorzugt in bis zu zehnfachem Überschuß des zur Hydrolyse der R'OSi-Gruppen notwendigen Wassers zugesetzt. Besonders bevorzugt wird die ein- bis fünffache stöchiometrische Wassermenge zugesetzt. Die Hydrolyse der R'OSi-Gruppen läuft schnell ab. Die durch Hydrolyse gebildeten HOSi-Gruppen kondensieren unter Wasserabspaltung und Ausbildung von Siloxanbrücken und führen damit zu einem kettenverlängerten Polyurethanharz mit erhöhtem Molekulargewicht. Abhängig vom eingesetzten R'OSi-funktionalisierten Polyurethanprepolymeren werden dabei lineare, verzweigte oder vernetzte Produkte gewonnen, die praktisch frei sind von R'OSi- und/oder HOSi-Gruppen, d. h. diese Gruppen liegen in einer so geringen Menge vor, daß eine Vernetzung über sie nicht möglich ist.

Die Überführung in eine wäßrige Dispersion unter Zusatz einer ausreichenden Wassermenge kann während oder nach der Kettenverlängerung erfolgen. Die Kettenverlängerung läuft in der Harzphase ab; wenn also das Harz bereits durch Zugabe einer ausreichenden Wassermenge dispergiert ist, so läuft die Kettenverlängerung in den Dispersionsteilchen

selbst ab.

Gegebenenfalls vorhandenes Lösemittel kann aus der wäßrigen Dispersion gegebenenfalls abdestilliert werden. Das Polyurethanharz weist Carboxylgruppen auf, die mit einer Base vollständig oder teilweise neutralisiert werden. Dies kann in allen Stadien der vorstehend beschriebenen Synthese geschehen, wobei zu beachten ist, daß die Auswahl der Basen so getroffen wird, daß diese sich während der Synthese chemisch inert verhalten. Bevorzugt werden die Basen gemeinsam mit dem zur Hydrolyse notwendigen Wasser zugesetzt.

Beispiele sind Amine, bevorzugt tert.-Amine. Geeignete tertiäre Amine sind z. B. Trialkylamine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Triisopropylamin, Tri-n-propylamin und Tri-n-butylamin; N-Alkylmorpholine, wie N-Methylmorpholin und N-Ethylmorpholin; N-Dialkylalkanolamine, wie N-Dimethylethanolamin, N-Diethylethanolamin und N-Dimethylisopropanolamin und Mischungen aus mindestens zwei dieser Verbindungen.

Die Umsetzung der zum Aufbau des NCO-funktionellen Polyurethanprepolymere eingesetzten Komponenten als auch die weitere Umsetzung zum R'OSi-funktionalisierten Polyurethanprepolymere erfolgen im wasserfreien Milieu beispielsweise bei Temperaturen von 20 bis 140°C, bevorzugt zwischen 50 und 100°C. Es kann lösemittelfrei gearbeitet werden oder es wird in dem Fachmann an sich geläufigen für die Polyurethansynthese geeigneten organischen Lösemitteln gearbeitet. Als Lösemittel können wassermischbare Lösemittel oder wasserunmischbare Lösemittel eingesetzt werden. Im allgemeinen ist es vorteilhaft, solche Lösemittel zu verwenden, die in jedem Stadium der Herstellung der Polyurethan-Dispersion (beispielsweise nach deren Fertigstellung) entfernt werden können, beispielsweise durch Abdestillieren gegebenenfalls unter vermindertem Druck.

Beispiele für geeignete Lösemittel sind Ketone, z. B. Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon; N-Alkylpyrrolidone, wie z. B. N-Methylpyrrolidon; Ether, wie z. B. Diethylenglykoldimethylether, Dipropylenglykoldimethylether, oder auch cyclische Harnstoffderivate, wie 1,3-Di-methyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pyrimidinon.

Das lösemittelfrei oder in organischer Lösung vorliegende Polyurethanharz wird durch Zugabe ausreichender Wassermengen in die wäßrige Phase überführt. Die Zugabe der zur Überführung in die wäßrige Phase ausreichenden Wassermenge kann nach Abschluß der Kettenverlängerung erfolgen. Es ist auch möglich die Hauptwassermenge während der Kettenverlängerung bzw. nach der Hydrolyse der R'OSi-Gruppen zuzugeben.

Bei der Herstellung der Polyurethandispersionen B1) werden die Mengenteile der einzelnen Edukte bevorzugt so gewählt und die Reaktion so geführt, daß das den Polyurethandispersionen zugrundeliegende Polyurethanharz 2 bis 150 mmol Siloxanbrücken (-Si-O-Si-) pro 100 g Festharz enthält, ein Zahlenmittel der Molmasse (Mn) von 2500 bis 1000000, eine Hydroxylzahl von 0 bis 100 mg KOH/g, bezogen auf Festharz, und eine Säurezahl aufgrund des Gehaltes an Carboxylgruppen von 5 bis 60 mg KOH/g, bezogen auf Festharz, aufweist.

Bei den in den zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen verwendeten wäßrigen Basislacken eingesetzten Bindemittelkomponenten B) kann es sich aber auch um gegebenenfalls im Gemisch mit einer vorstehend beschriebenen Bindemittelkomponente B1) vorliegende, carboxyfunktionelle Hybridpolymere B2) handeln. Die carboxyfunktionellen Hybridpolymere B2) können beispielsweise hergestellt werden durch radikalische Polymerisation olefinisch ungesättigter Monomere in Gegenwart wäßrig dispergierter, carboxyfunktioneller Polyurethanharze. Die Polyurethanharze können olefinische Doppelbindungen enthalten oder frei davon sein.

Bei den durch Polymerisation olefinisch ungesättigter Monomere in Gegenwart wäßrig dispergierter, carboxyfunktioneller Polyurethanharze hergestellten Hybridpolymeren B2) handelt es sich beispielsweise um Polyurethan/Polymerisat Polymerhybride mit einem Gewichtsverhältnis von Polyurethan- zu Polymerisatanteil von 0,05 : 1 bis 50 : 1, bevorzugt bis zu 10 : 1, einer Hydroxylzahl von 0 bis 150, bevorzugt unter 100 mg KOH/g, bezogen auf Festharz, und einer Säurezahl von 1,5 bis 60 mg KOH/g, bevorzugt 3 bis 40 mg KOH/g, bezogen auf Festharz.

Die durch Polymerisation in Gegenwart olefinische Doppelbindungen enthaltender Polyurethanharze hergestellten Hybridpolymeren sind entweder lineare Blockpolymere oder sie besitzen einen verzweigten Aufbau, beispielsweise als Kammpolymer, oder sie liegen in Form von Mikrogelen vor. Sie haben beispielsweise ein Zahlenmittel der Molmasse (Mn) von 8000 bis 1500000 und können einen Gehalt von bis zu 100 mmol Silizium, beispielsweise 1 bis 100 mmol Silizium pro 100 g Festharz in Form von in den Polyurethaneil eingebundenen Siloxanbrücken (-Si-O-Si-) aufweisen.

Die durch Polymerisation in Gegenwart von von olefinischen Doppelbindungen freien Polyurethanharzen hergestellten Hybridpolymeren bestehen aus Polyurethan- und Polymerisatanteilen. Dabei können Polyurethan- und Polymerisatanteil als interpenetrierendes Netzwerk vorliegen und/oder der Polymerisatanteil ist auf den Polyurethananteil gcpfropft.

Die durch Polymerisation in Gegenwart von von olefinischen Doppelbindungen freien Polyurethanharzen hergestellten Hybridpolymeren können einen Gehalt von bis zu 300 mmol, beispielsweise 0,5 bis 300 mmol, besonders bevorzugt 1 bis 200 mmol und insbesondere bevorzugt 5 bis 75 mmol Silizium pro 100 g Festharz in Form von in den Polyurethaneil eingebundenen Siloxanbrücken (-Si-O-Si-) aufweisen.

Bei den beim Aufbau des Polymerisatanteils der Polyurethan/Polymerisat-Polymerhybriden B2) zur Polymerisation gelangenden olefinischen Doppelbindungen der olefinisch ungesättigten Monomeren handelt es sich insbesondere um allylische und/oder vinylische Doppelbindungen und/oder um alpha,beta-olefinisch ungesättigte Carbonylgruppen, beispielsweise bevorzugt (meth)acrylische Doppelbindungen. Dabei beträgt der Anteil allylischer Doppelbindungen bevorzugt unter 10%, während es sich bevorzugt zu mindestens 50%, bevorzugt zu mehr als 70% um (Meth)acryloylgruppen handelt. Sind mehr als 50% der an der Polymerisation beteiligten olefinischen Doppelbindungen (Meth)acryloylgruppen, so handelt es sich bei den Hybridpolymeren B2) um Polyurethan/Poly(meth)acrylat-Polymerhybride.

Beispiele für zur Herstellung der Polyurethane/Polymerisat-Polymerhybriden B2) verwendbare radikalisch polymerisierbare, olefinisch ungesättigte Monomere sind solche, die keine funktionellen Gruppen tragen. Beispiele sind monovinylaromatische Verbindungen vorzugsweise mit 8 bis 10 Kohlenstoffatomen je Molekül, wie Styrol. Vinyltoluol: Vinyl-ether und Vinylester, wie Vinylacetat, Vinylversat; Malein-, Fumar-, Tetrahydrophthalsäuredialkylester, insbesondere aber (Cyclo)alkyl(meth)acrylate, wie beispielsweise Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat, Dodecyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat.

Neben den nichtfunktionellen Monomeren können auch olefinisch ungesättigte Monomere mit funktionellen Gruppen

eingesetzt werden. Beispiele sind solche mit CH-aciden, Epoxid-, Hydroxy- oder Carboxylgruppen, wobei zu beachten ist, daß carboxyfunktionelle Monomere bevorzugt zu nicht mehr als 30% der Säurezahl des Polyurethan/Polymerisat-Polymerhybrid-Bindemittels B2) beitragen sollen.

Beispiele für olefinisch ungesättigte Monomere mit Hydroxylgruppen, die alleine oder gemeinsam mit eventuellen Hydroxylgruppen aus dem Polyurethananteil zur Hydroxylzahl des Hybridpolymeren B2) beitragen können, sind Allylalkohol, insbesondere aber Hydroxyalkyl(meth)acrylate, wie Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat oder Butandiolmono(meth)acrylat, Glycerinmono(meth)acrylat, Addukte von (Meth)acrylsäure an Monoepoxide wie z. B. Versäureglycidylester, Addukte von Glycidyl(meth)acrylat an Monocarbonsäuren wie z. B. Essigsäure oder Propionsäure.

Beispiele für carboxylgruppenhaltige olefinisch ungesättigte Monomere sind ungesättigte Carbonsäuren, wie z. B. (Meth)acryl-, Itacon-, Croton-, Isocroton-, Aconit-, Malein- und Fumarsäure, Halbestere der Malein- und Fumarsäure.

Weiterhin können auch kleine Anteile von Monomeren mit mindestens zwei polymerisierbaren, olefinischen Doppelbindungen eingesetzt werden. Bevorzugt liegt der Anteil dieser Monomeren unter 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren. Beispiele für derartige Verbindungen sind Divinylbenzol, Hexandioldi(meth)acrylat, Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Butandioldi(meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat und ähnliche Verbindungen.

Die Polyurethan/Polymerisat-Polymerhybriden B2) weisen beispielsweise eine auf Festharz bezogene Säurezahl von 1,5 bis 60 mg KOH/g, bevorzugt 3 bis 40 mg KOH/g auf. Bevorzugt sind die Carboxylgruppen zu mindestens 70%, besonders bevorzugt ausschließlich Bestandteil des Polyurethananteils. Die Carboxylgruppen dienen der Stabilisierung der Polymerhybridteilchen in der wäßrigen Phase. Die Polyurethan/Polymerisat-Polymerhybriden B2) können zusätzliche stabilisierende hydrophile nichtionische Gruppen enthalten, beispielsweise Polyalkylenoxidgruppen, wie z. B. Polyethylenoxidgruppen, wie sie für diesen Zweck üblich sind.

Die Polyurethan/Polymerisat-Polymerhybriden B2) weisen beispielsweise eine auf Festharz bezogene Hydroxylzahl von 0 bis 150, bevorzugt unter 100 mg KOH/g auf; diese kann aus dem Polyurethananteil und/oder aus dem Polymerisatanteil herrühren.

Die wäßrigen Bindemitteldispersionen auf der Basis von Polyurethan/Polymerisat-Polymerhybriden B2) können beispielsweise hergestellt werden, indem man ein Carboxylgruppen enthaltendes und durchschnittlich 0,1 bis 2 einer radikalischen Polymerisation zugängliche olefinisch ungesättigte Gruppen pro Molekül aufweisendes oder von olefinischen Doppelbindungen freies Polyurethanprepolymer, das durchschnittlich bis zu 9, beispielsweise 0,7 bis 9 an Silizium gebundene R'O-Gruppen pro Molekül aufweisen kann, worin

R' = C1- bis C8-Alkyl oder C(O)R'', und
R'' = C1- bis C10-Alkyl

bedeuten, und das in einem gegenüber Isocyanat inerten Lösemittel gelöst vorliegen kann, gegebenenfalls nach vorheriger Neutralisation der Carboxylgruppen durch Zusatz von Wasser in eine wäßrige Dispersion überführt und danach gemeinsam mit olefinisch ungesättigten Monomeren einer radikalischen Polymerisation unterwirft. Dabei können die olefinisch ungesättigten Monomeren vor und/oder nach Herstellung der wäßrigen Dispersion zugesetzt werden. Beispielsweise können die oder ein Teil der olefinisch ungesättigten Monomeren vor der Herstellung der wäßrigen Dispersion die Funktion eines gegenüber Isocyanat inerten Lösemittels übernehmen, welches nicht wieder entfernt werden muß.

Bevorzugt erfolgt die Herstellung der Carboxylgruppen enthaltenden Polyurethanprepolymeren mit gegebenenfalls durchschnittlich 0,1 bis 2 lateralen und/oder terminalen einer radikalischen Polymerisation zugänglichen olefinisch ungesättigten Gruppen pro Molekül und gegebenenfalls durchschnittlich 0,7 bis 9 bevorzugt an laterales und/oder terminales Silizium gebundenen R'O-Gruppen pro Molekül durch:

- 1) Herstellung eines linearen oder verzweigten, nicht gelierten, von olefinischen Doppelbindungen freien, Carboxylgruppen enthaltenden sowie isocyanatfunktionellen Polyurethanprepolymeren in einem inerten organischen Lösemittel(gemisch) und/oder in einem oder mehreren im Gemisch vorliegenden gegenüber Isocyanat inerten olefinisch ungesättigten Monomeren oder in Abwesenheit von Lösemitteln und olefinisch ungesättigten Monomeren,
- 2a) Umsetzung der freien Isocyanatgruppen des in 1) erhaltenen Polyurethanprepolymeren,
- a1) mit einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel (I) wie vorstehend zur Herstellung der Polyurethanharze B1) beschrieben,
- a2) gegebenenfalls mit einem oder mehreren zur Addition an Isocyanatgruppen befähigten, olefinisch ungesättigten Monomeren,
- a3) gegebenenfalls mit einem oder mehreren NH₂- und/oder NH-Gruppen tragenden Alkanolaminen mit einer OH-Funktionalität von mindestens 1,
- a4) gegebenenfalls mit einem oder mehreren aliphatischen C4-C36-Alkoholen und/oder -Aminen,
- oder
- 2b) Umsetzung der freien Isocyanatgruppen des in 1) erhaltenen Polyurethanprepolymeren,
- b1) gegebenenfalls mit einem oder mehreren zur Addition an Isocyanatgruppen befähigten, olefinisch ungesättigten Monomeren,
- b2) gegebenenfalls mit einem oder mehreren NH₂- und/oder NH-Gruppen tragenden Alkanolaminen mit einer OH-Funktionalität von mindestens 1, und
- b3) gegebenenfalls mit einem oder mehreren aliphatischen C4-C36-Alkoholen und/oder -Aminen.

Bezüglich Verfahrensschritt 1) der Herstellung des linearen oder verzweigten, nicht gelierten, von olefinischen Doppelbindungen freien, Carboxylgruppen enthaltenden sowie isocyanatfunktionellen Polyurethanprepolymeren gilt das Gleiche, wie vorstehend bei Verfahrensschritt 1) der Herstellung der durch Kettenverlängerung isocyanat- und carboxyfunktioneller Polyurethanprepolymerer mit Polyamin, Hydrazin(derivaten), Wasser und/oder Polyol hergestellten car-

boxyfunktionellen Polyurethanharze B1) beschrieben, wobei das isocyanatfunktionelle Polyurethanprepolymere hier in einem inerten organischen Lösemittel (gemisch) und/oder in einem oder mehreren im Gemisch vorliegenden gegenüber Isocyanat inerten olefinisch ungesättigten Monomeren oder in Abwesenheit von Lösemitteln und olefinisch ungesättigten Monomeren hergestellt werden kann.

Das in Verfahrensschritt 1) erhaltene NCO-Gruppen enthaltende Polyurethanprepolymer wird in Verfahrensschritt 2a)

- a1) mit einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel (I)
- a2) gegebenenfalls mit einem oder mehreren zur Addition an Isocyanatgruppen befähigten, olefinisch ungesättigten Monomeren,
- a3) gegebenenfalls mit einem oder mehreren NH_2 - und/oder NH -Gruppen tragenden Alkanolaminen mit einer OH-Funktionalität von mindestens 1, und
- a4) gegebenenfalls mit einem oder mehreren aliphatischen C4-C36-Alkoholen und/oder -Aminen

zu einem Carboxylgruppen enthaltenden, R'OSi-funktionalisierten und olefinische Doppelbindungen enthaltenden oder von olefinischen Doppelbindungen freien Polyurethanprepolymeren umgesetzt.

Bezüglich der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gilt das Gleiche wie vorstehend beschrieben.

Bei den im optionalen Verfahrensschritt a2) eingesetzten, zur Addition an Isocyanatgruppen befähigten, olefinisch ungesättigten Monomeren handelt es sich um Verbindungen mit aktivem Wasserstoff und mit bevorzugt nur einer polymerisierbaren olefinischen Doppelbindung im Molekül. Aktiver Wasserstoff ist beispielsweise enthalten in Hydroxylgruppen, NH -Gruppen, NH_2 -Gruppen oder Mercaptangruppen. Bevorzugt sind Verbindungen mit aktivem Wasserstoff in Form von Hydroxylgruppen, bevorzugt mit nur einer Hydroxylgruppe, und mit einer polymerisierbaren olefinischen Doppelbindung im Molekül, insbesondere in Gestalt einer (Meth)acryloylgruppe. Beispiele für solche Verbindungen sind Allylalkohol, insbesondere aber Hydroxyalkyl(meth)acrylate, wie Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat oder Butandiolmono(meth)acrylat, Glycerinmono(meth)acrylat, Addukte von (Meth)acrylsäure an Monoepoxide wie z. B. Versäureglycidylester, Addukte von Glycidyl(meth)acrylat an Monocarbonsäuren wie z. B. Essigsäure oder Propionsäure.

Die Umsetzung des NCO-funktionellen Polyurethanprepolymeren zum R'OSi-funktionalisierten Polyurethanprepolymeren erfolgt unter vollständigem Verbrauch der HX-Gruppen der Verbindungen I sowie bevorzugt auch der gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen der gegebenenfalls eingesetzten olefinisch ungesättigten Monomeren.

Das Polyurethan/Polymerisat-Hybridpolymere B2) kann Hydroxylgruppen besitzen. Ist dieses gewünscht, so kann das NCO-Gruppen enthaltende Polyurethanprepolymer bei der Herstellung des R'OSi-funktionalisierten Polyurethanprepolymeren im Rahmen des optionalen Verfahrensschrittes a3) mit mindestens einem NH_2 - und/oder NH -Gruppen tragenden Alkanolamin mit einer OH-Funktionalität von mindestens 1 umgesetzt werden. Die Umsetzung erfolgt dann unter vollständigem Verbrauch der NH_2 - und/oder NH -Gruppen des Alkanolamins.

Bei den NH_2 - und/oder NH -Gruppen tragenden Alkanolaminen mit einer OH-Funktionalität von mindestens 1 handelt es sich um Verbindungen, die als Lieferanten für Hydroxylgruppen dienen können und allein oder gemeinsam mit eventuellen Hydroxylgruppen aus dem Polymerisatanteil zur Hydroxylzahl von B2) beitragen.

Beispiele für geeignete Alkanolamine mit einer OH-Funktionalität von mindestens 1 sind die gleichen wie vorstehend beschrieben.

Es kann zweckmäßig sein, wenn anstelle der oder gemeinsam mit den NH_2 - und/oder NH -Gruppen tragenden Alkanolaminen im optionalen Verfahrensschritt a4) auch ein oder mehrere aliphatische C4-C36-Alkohole und/oder -Amine eingesetzt werden, deren Umsetzung dann in der Regel unter vollständigem Verbrauch ihrer OH-, NH - und/oder NH_2 -Gruppen erfolgt. Fettamine und/oder Fettalkohole mit mehr als 12 C-Atomen sind bevorzugt. Beispiele sind Laurylalkohol, Stearylalkohol sowie die entsprechenden Amine.

Die Isocyanatgruppen des NCO-funktionellen Polyurethanprepolymeren werden mit den HX-Gruppen von I, den gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen des gegebenenfalls eingesetzten olefinisch ungesättigten Monomeren, den NH -Gruppen des gegebenenfalls eingesetzten Alkanolamins und den gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen des gegebenenfalls eingesetzten C4-C36-Alkohols und/oder -Amins bevorzugt im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht. Dabei können gegenüber Isocyanat reaktives olefinisch ungesättigtes Monomer, Alkanolamin, C4-C36-Alkohol und/oder -Amin und die Verbindung I in Mischung oder nacheinander in geeigneter Reihenfolge mit dem NCO-funktionellen Polyurethanprepolymer umgesetzt werden.

Im so erhaltenen Polyurethanprepolymeren gegebenenfalls noch verbliebene restliche freie Isocyanatgruppen können vor der Überführung des Prepolymeren in die Wasserphase mit den üblichen gegenüber Isocyanat zur Addition befähigten, aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindungen umgesetzt werden. Beispiele für geeignete aktiven Wasserstoff enthaltende Verbindungen sind Monoalkohole, Dirole, Polyole, Glykolether, Monoamine, Diamine, Polyamine, Hydrazin(derivate).

Das R'OSi- und carboxyfunktionelle, gegebenenfalls neutralisierte Polyurethanprepolymer wird einer Hydrolyse und als deren Folge einer Kettenverlängerung unterworfen. Zur Hydrolyse und der damit bedingten Kettenverlängerung kann die gesamte Wassermenge, die zur Herstellung der Dispersion erforderlich ist, verwendet werden. Die R'OSi-Gruppen des Polyurethanprepolymeren sind hydrolyseempfindlich. Über den Verlauf der Wasserzugabe kann gesteuert werden, daß das Hybridbindemittel B2) Silizium in Form von in den Polyurethanteil eingebundenen Siloxanbrücken (-Si-O-Si-) enthält. Dazu erfolgt die Hydrolyse bevorzugt zunächst mit einer geringen zur Überführung in die wäßrige Phase nicht ausreichenden Wassermenge, bevorzugt bis zum zehnfachen stöchiometrischen Überschuß, besonders bevorzugt bis zum fünffachen stöchiometrischen Überschuß berechnet auf die zur Hydrolyse der R'OSi-Gruppen notwendige Wassermenge. Dazu wird dem R'OSi-funktionalisierten Polyurethanprepolymer eine zur Hydrolyse der R'OSi-Gruppen notwendige Wassermenge zugesetzt. Das Wasser wird bevorzugt in bis zu zehnfachem Überschuß des zur Hydrolyse der R'OSi-Gruppen notwendigen Wassers zugesetzt. Besonders bevorzugt wird die ein- bis fünffache stöchiometrische Wassermenge zugesetzt. Die Hydrolyse der R'OSi-Gruppen läuft schnell ab. Die durch Hydrolyse gebildeten HOSi-Gruppen

kondensieren unter Wasserabspaltung und Ausbildung von Siloxanbrücken und führen damit zu einem kettenverlängerten Polyurethanharz mit erhöhtem Molekulargewicht. Abhängig vom eingesetzten R'OSi-funktionalisierten Polyurethanprepolymeren werden dabei lineare, verzweigte oder vernetzte Produkte gewonnen, die praktisch frei sind von R'OSi- und/oder HOSi-Gruppen, d. h. diese Gruppen liegen in einer so geringen Menge vor, daß eine Vernetzung über sie nicht möglich ist.

Die Überführung in eine wäßrige Dispersion unter Zusatz einer ausreichenden Wassermenge kann während oder nach der Kettenverlängerung erfolgen. Die Kettenverlängerung läuft in der Harzphase ab; wenn also das Harz bereits durch Zugabe einer ausreichenden Wassermenge dispergiert ist, so läuft die Kettenverlängerung in den Dispersionsteilchen selbst ab.

Gegebenenfalls vorhandenes Lösemittel kann aus der wäßrigen Dispersion gegebenenfalls abdestilliert werden.

Das Polyurethanharz weist Carboxylgruppen auf, die mit einer Base vollständig oder teilweise neutralisiert werden. Dies kann in allen Stadien der vorstehend beschriebenen Synthese geschehen, wobei zu beachten ist, daß die Auswahl der Basen so getroffen wird, daß diese sich während der Synthese chemisch inert verhalten. Bevorzugt werden die Basen gemeinsam mit dem zur Hydrolyse notwendigen Wasser zugesetzt.

Beispiele sind Amine, für die das Gleiche gilt, wie vorstehend bei der Herstellung der unter Bildung von Siloxanbrücken kettenverlängerten Polyurethanharze B1) gesagt.

Die Umsetzung der zum Aufbau des NCO-funktionellen Polyurethanprepolymeren eingesetzten Komponenten als auch die weitere Umsetzung zum R'OSi-funktionalisierten Polyurethanprepolymeren erfolgen im wasserfreien Milieu beispielsweise bei Temperaturen von 20 bis 140°C, bevorzugt zwischen 50 und 100°C. Es kann lösemittelfrei gearbeitet werden oder es wird in dem Fachmann an sich geläufigen für die Polyurethansynthese geeigneten organischen Lösemitteln gearbeitet. Als Lösemittel können wassermischbare Lösemittel oder wasserunmischbare Lösemittel eingesetzt werden. Im allgemeinen ist es vorteilhaft, solche Lösemittel zu verwenden, die in jedem Stadium der Herstellung der wäßrigen Bindemitteldispersion B2) (beispielsweise nach deren Fertigstellung) entfernt werden können, beispielsweise durch Abdestillieren gegebenenfalls unter vermindertem Druck.

Beispiele für geeignete Lösemittel sind die gleichen, wie vorstehend bei der Herstellung der unter Bildung von Siloxanbrücken kettenverlängerten Polyurethanharze B1) aufgezählt.

Das lösemittelfrei oder in organischer Lösung vorliegende Polyurethanharz wird durch Zugabe ausreichender Wassermengen in die wäßrige Phase überführt. Die Zugabe der zur Überführung in die wäßrige Phase ausreichenden Wassermenge kann nach Abschluß der Kettenverlängerung erfolgen. Es ist auch möglich die Hauptwassermenge während der Kettenverlängerung bzw. nach der Hydrolyse der R'OSi-Gruppen zuzugeben.

Anstelle der Umsetzungen gemäß Verfahrensschritt 2a) kann das in Verfahrensschritt 1) erhaltene NCO-Gruppen enthaltende Polyurethanprepolymer auch gemäß Verfahrensschritt 2b)

b1) gegebenenfalls mit einem oder mehreren zur Addition an Isocyanatgruppen befähigten, olefinisch ungesättigten Monomeren,

b2) gegebenenfalls mit einem oder mehreren NH₂- und/oder NH-Gruppen tragenden Alkanolaminen mit einer OH-Funktionalität von mindestens 1,

b3) gegebenenfalls mit einem oder mehreren aliphatischen C₄-C₃₆-Alkoholen und/oder -Aminen

zu einem Carboxyl- und NCO-Gruppen enthaltenden und olefinische Doppelbindungen enthaltenden oder von olefinischen Doppelbindungen freien Polyurethanprepolymeren umgesetzt und nachfolgend gegebenenfalls nach teilweiser oder vollständiger Neutralisation und Überführung in die wäßrige Phase mit einer oder mehreren gegenüber Isocyanatgruppen zur Addition befähigten und eine Kettenverlängerung bewirkenden Verbindungen, ausgewählt aus Polyaminen, Hydrazin(derivaten), Wasser und/oder Polyolen zu einem Carboxylgruppen enthaltenden und olefinische Doppelbindungen enthaltenden oder von olefinischen Doppelbindungen freien Polyurethanharz kettenverlängert werden. Im Falle von Wasser erfolgt die Kettenverlängerung durch Hydrolyse von NCO-Gruppen zu NH₂-Gruppen und deren spontane Addition an NCO-Gruppen. Die Umsetzung der freien Isocyanatgruppen mit einer oder mehreren gegenüber Isocyanatgruppen zur Addition befähigten und eine Kettenverlängerung bewirkenden Verbindungen kann vor Überführung des in Verfahrensschritt 2b) erhaltenen isocyanat- und carboxyfunktionellen Polyurethanprepolymeren in eine wäßrige Dispersion erfolgen. Außer im Falle von Wasser als Kettenverlängerungsmittel erfolgt die Kettenverlängerung jedoch bevorzugt parallel zur oder nach der Überführung in eine wäßrige Dispersion. Zur Überführung in eine wäßrige Dispersion können die Carboxylgruppen des Polyurethanprepolymeren bevorzugt zuvor teilweise oder vollständig neutralisiert werden, beispielsweise mit einem Amin oder Alkoholamin.

Nach Erstellung der wäßrigen Dispersion des olefinische Doppelbindungen enthaltenden oder von olefinischen Doppelbindungen freien, Carboxylgruppen enthaltenden und kettenverlängerten Polyurethanharzes erfolgt die letzte Synthesestufe bei der Herstellung der Bindemitteldispersion B2). Dabei handelt es sich um den Aufbau des Polymerisatanteils des Polyurethan/Polymerisat-Polymerhybrid-Bindemittels B2) durch radikalische Polymerisation nach an sich bekannten Methoden. Bei der radikalischen Polymerisation kann es sich um eine Copolymerisation bzw. Pfropfpolymerisation der olefinisch ungesättigten Monomeren mit den bzw. auf die lateralen und/oder terminalen olefinischen Doppelbindungen des Polyurethanharzes handeln, oder es handelt sich um eine in Gegenwart des von olefinischen Doppelbindungen freien Polyurethanharzes ablaufende Polymerisation der zum Aufbau des Polymerisatanteils des Polyurethan/Polymerisat-Polymerhybrid-Bindemittels B2) verwendeten olefinisch ungesättigten Monomeren, oder es handelt sich um eine durch H-Abstraktion vom von olefinischen Doppelbindungen freien Polyurethanharz eingeleitete Pfropfpolymerisation der zum Aufbau des Polymerisatanteils des Polyurethan/Polymerisat-Polymerhybrid-Bindemittels B2) verwendeten olefinisch ungesättigten Monomeren auf den Polyurethananteil des Polyurethan/Polymerisat-Polymerhybrid-Bindemittels B2). Werden bei der radikalischen Polymerisation der olefinisch ungesättigten Monomere auch polyungesättigte Monomere verwendet, so kann die radikalische Polymerisation so erfolgen, daß die polyungesättigten Monomeren unter vollständigem Verbrauch ihrer olefinischen Doppelbindungen einpolymerisiert werden oder daß ein Teil der polyungesättigten

ten Monomeren unter unvollständigem Verbrauch ihrer olefinischen Doppelbindungen einpolymerisiert wird. Beispielsweise kann ein Teil der polyungesättigten Monomeren mit nur einem Teil ihrer jeweiligen ungesättigten Gruppen einpolymerisiert werden, so daß der Polymerisatanteil des resultierenden Polyurethan/Polymerisat-Polymerhybriden B2) noch olefinische Doppelbindungen aufweisen kann.

Die radikalische Polymerisation wird beispielsweise bei Temperaturen zwischen 20 und 95°C, bevorzugt zwischen 60 und 90°C, durchgeführt.

Es sind übliche Radikalinitiatoren geeignet, die in üblichen Mengen eingesetzt werden können; Beispiele sind Peroxidverbindungen wie Dialkylperoxide, Diacylperoxide, organische Hydroperoxide, Perester, Ketonperoxide; Azoverbindungen, wie Azobisisobutyronitril. Bevorzugt sind wasserlösliche Radikalinitiatoren wie beispielsweise Wasserstoffperoxid, Ammoniumperoxodisulfat, Ammoniumpersulfat, Aminoniumsalze der 4,4'-Azobis(4'-cyanpentansäure), 2,2'-Azobis(2-methyl-N-1,1-bis(hydroxymethyl)ethyl)propionamide, 2,2'-Azobis(2-methyl-N-2-hydroxyethyl)propionamide.

Ebenfalls möglich ist es, die Polymerisation als Redoxpolymerisation durchzuführen unter Verwendung entsprechender Redoxinitiatorsysteme wie beispielsweise Natriumsulfit, Natriumdithionit, Ascorbinsäure und Peroxidverbindungen.

Bei der Herstellung der Hybridpolymerdispersionen B2) werden die Mengenanteile der einzelnen Edukte bevorzugt so gewählt und die Reaktion so geführt, daß das der Hybridpolymerdispersion zugrundeliegende Polyurethan/Polymerisat-Polymerhybrid ein Gewichtsverhältnis von Polyurethan- zu Polymerisatanteil von 0,05 : 1 bis 50 : 1, bevorzugt bis zu 10 : 1, eine Hydroxylzahl von 0 bis 150, bevorzugt unter 100 mg KOH/g, bezogen auf Festharz, und eine Säurezahl von 1,5 bis 60 mg KOH/g, bevorzugt 3 bis 40 mg KOH/g, bezogen auf Festharz aufweist.

Der Festkörpergehalt der in den zur erfindungsgemäßen Herstellung der Mehrschichtlackierungen verwendeten wäßrigen Basislacken eingesetzten Polyurethandispersionen B1) bzw. Polyurethan/Polymerisat Polymerhybriddispersionen B2) beträgt beispielsweise zwischen 25 und 65 Gew.-%, bevorzugt über 35 und unter 60 Gew.-%.

In den zur erfindungsgemäßen Herstellung der Mehrschichtlackierungen verwendeten wäßrigen Basislacken sind 15 bis 80 Gew.-% A) und 85 bis 20 Gew.-% B) enthalten, wobei die Summe der Gew.-% von A) und B) 100 Gew.-% ergibt. Bevorzugt enthält der wäßrige Basislack bezogen auf die 100 Gew.-% ergebende Summe aus A) und B) 15 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 80 Gew.-%, Polyurethan in Form von Polyurethanharz B1) und/oder in Form des Polyurethananteils aus einem Polyurethan/Polymerisat-Polymerhybriden B2).

Zur Herstellung der zum erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten wäßrigen Basislacke werden Pigmente mit den wäßrigen Bindemitteldispersionen A) und B) sowie gegebenenfalls mit weiteren Bindemitteln, Vernetzern, Füllstoffen, lacküblichen Additiven und Lösemitteln vermischt.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren verwendeten wäßrigen Basislacke können neben den wäßrigen Bindemitteldispersionen A) und B) ein oder mehrere davon unterschiedliche zusätzliche Bindemittel C) enthalten, wozu auch gegebenenfalls in den wäßrigen Basislacken enthaltene Pastenharze zählen. Dabei beträgt der Mengenanteil von C) in den wäßrigen Basislacken 0 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus A) und B).

Beispiele für solche zusätzliche, von A) und B) unterschiedliche Bindemittel C) sind dem Fachmann geläufige übliche filmbildende wasserlösliche oder wasserverdünnbare Bindemittel, wie wasserverdünnbare Polyesterharze, wasserverdünnbare Poly(meth)acrylatharze oder wasserverdünnbare Polyester/Poly(meth)acrylathybride. Es kann sich um reaktive oder nicht-funktionelle Harze handeln, sie können beispielsweise als vernetzte oder unernetzte Polymere vorliegen.

Die Bindemittelkomponenten A), B) und/oder C) können selbst- und/oder fremdvernetzend sein. Dementsprechend können die zur erfindungsgemäßen Herstellung der Mehrschichtlackierungen verwendeten wäßrigen Basislacke verschiedene Vernetzer für die Bindemittelkomponenten A), B) und/oder C) enthalten, wie beispielsweise Amin-Formaldehydkondensationsharze, z. B. Melaminharze, sowie freie oder blockierte Polyisocyanate. Die Wahl der gegebenenfalls verwendeten Vernetzer hängt von der Art der vernetzungsfähigen Gruppen von A), B) und/oder C) ab und ist dem Fachmann geläufig. Die Vernetzer können einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden. Das Mischungsverhältnis von Vernetzern zu Bindemitteln A) plus B) plus C) beträgt bevorzugt 10 : 90 bis 40 : 60, besonders bevorzugt 20 : 80 bis 30 : 70, jeweils bezogen auf das Festkörpergewicht.

Die zur erfindungsgemäßen Herstellung der Mehrschichtlackierungen verwendeten wäßrigen Basislacke enthalten ein oder mehrere anorganische und/oder organische farb- und/oder effektegebende Pigmente und gegebenenfalls einen oder mehrere Füllstoffe.

Beispiele für farbgebende Pigmente und Füllstoffe sind Titandioxid, mikronisiertes Titandioxid, Eisenoxidpigmente, Ruß, Siliciumdioxid, Bariumsulfat, mikronisierter Glimmer, Talkum, Kaolin, Kreide, Azopigmente, Phthalocyaninpigmente, Chinacridonpigmente, Pyrrolpyrrolpigmente, Perylenpigmente. Beispiele für Metalleffektpigmente sind die üblichen dem Fachmann für diesen Zweck bekannten Metallpigmente, z. B. aus Aluminium, Kupfer oder anderen Metallen, insbesondere in Form von Metallplättchen mit Teilchengrößen von in der Regel zwischen 5 und 40 µm. Beispiele für effektegebende Pigmente neben den Metalleffektpigmenten sind Interferenzpigmente wie z. B. metalloxidbeschichtete Metallpigmente, z. B. titandioxidbeschichtetes Aluminium, beschichtete Glimmer wie z. B. titandioxidbeschichteter Glimmer und Graphiteffektpigmente.

Die Effektpigmente werden im allgemeinen in Form einer handelsüblichen wäßrigen oder nicht-wäßrigen Paste vorgelegt, bevorzugt mit wasserverdünnbaren, organischen Lösemitteln und Additiven versetzt und danach mit den wäßrigen Bindemitteln A), B) sowie gegebenenfalls C) unter Scheren vermischt. Die Bindemittel A), B) sowie gegebenenfalls C) können dabei auch als Mischung verwendet werden. Pulverförmige Effektpigmente können zunächst mit bevorzugt wasserverdünnbaren organischen Lösemitteln und Additiven zu einer Paste verarbeitet werden. Farbpigmente und/oder Füllstoffe können beispielsweise in einem Teil der wäßrigen Bindemittel A), B) und gegebenenfalls C) angerieben werden. Bevorzugt kann das Anreiben auch in einem speziellen wasserverdünnbaren Pastenharz, das den Bindemitteln C) zuzurechnen ist, geschehen. Ein Beispiel für ein in den wäßrigen Basislacken bevorzugt einsetzbares Pastenharz auf Polyurethanbasis findet sich in der DE-A-40 00 889. Das Anreiben kann in üblichen, dem Fachmann bekannten Aggregaten erfolgen. Danach wird mit dem restlichen Anteil der wäßrigen Bindemittel A), B) und gegebenenfalls C) oder des wäß-

rigen Pastenharzes zur fertigen Farbpigmentanreicherung komplettiert.

Weiterhin können die zur erfindungsgemäßen Herstellung der Mehrschichtlackierungen verwendeten wäßrigen Basislacke lacktechnische Additive enthalten, beispielsweise rheologiebeeinflussende Mittel, wie hochdisperse Kieselsäure, anorganische Schichtsilikate oder polymere Harnstoffverbindungen. Als Verdicker wirken auch beispielsweise wasserlösliche Celluloseether wie Hydroxyethylcellulose, Methylcellulose oder Carboxymethylcellulose, sowie synthetische Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen wie Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Derivate oder auch hydrophob modifizierte ethoxylierte Polyurethane oder Polyacrylate. Daneben können auch Antiabsetzmittel, Verlaufsmittel, Lichtschutzmittel, Katalysatoren, Antischaummittel, wie beispielsweise silikonhaltige Verbindungen, Netzmittel sowie haftvermittelnde Substanzen eingesetzt werden.

Der Lösemittelanteil der zur erfindungsgemäßen Herstellung der Mehrschichtlackierungen verwendeten wäßrigen Basislacke beträgt bevorzugt unter 20 Gew.-%, besonders bevorzugt unter 15 Gew.-%, insbesondere bevorzugt unter 10 Gew.-%. Es handelt sich um übliche lacktechnische Lösemittel, diese können von der Herstellung der Bindemittel stammen oder sie werden separat zugegeben. Beispiele für solche Lösemittel sind ein- oder mehrwertige Alkohole, z. B. Propanol, Butanol, Hexanol; Glykolether oder -ester, z. B. Diethylenglykoldialkylether, Dipropylenglykoldialkylether, jeweils mit C1-C6-Alkyl, Ethoxypropanol, Butylglykol; Glykole z. B. Ethylenglykol, Propylenglykol, und deren Oligomere, N-Alkylpyrrolidone, wie z. B. N-Methylpyrrolidon sowie Ketone wie Methylethylketon, Aceton, Cyclohexanon; aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Toluol, Xylol oder lineare oder verzweigte aliphatische C6-C12-Kohlenwasserstoffe.

Die zur erfindungsgemäßen Herstellung der Mehrschichtlackierungen verwendeten wäßrigen Basislacke enthalten Basen als Neutralisationsmittel, beispielsweise die gleichen wie schon vorstehend als Neutralisationsmittel für die Bindemittel A) und B) erwähnt.

Die zur erfindungsgemäßen Herstellung der Mehrschichtlackierungen verwendeten wäßrigen Basislacke besitzen beispielsweise einen Festkörpergehalt von 10 bis 40, bevorzugt von 15 bis 30 Gew.-%. Das Verhältnis von Pigmenten (einschließlich Füllstoffe) zu Bindemitteln plus gegebenenfalls Vernetzer beträgt beispielsweise zwischen 0,03 : 1 bis 0,6 : 1, jeweils bezogen auf das Festkörpergewicht.

Bei der erfindungsgemäßen Herstellung der Mehrschichtlackierungen werden solche Pulverklarlacke eingesetzt, die als Bindemittel Glycidyl(meth)acrylatcopolymere mit einem Epoxidäquivalentgewicht zwischen 250 und 1000 und als Härter ein oder mehrere niedermolekulare oder polymere Verbindungen mit durchschnittlich 2 oder mehr Carboxylfunktionen pro Molekül und/oder Anhydride davon enthalten, wobei die Epoxidgruppen der Glycidyl(meth)acrylatcopolymeren in einem Verhältnis von 1,5 : 1 bis 1 : 1,5 zu den freien und/oder latent als Anhydrid gebundenen Carboxylfunktionen der Härter vorliegen.

Bei den als Bindemittel in den Pulverklarlacken enthaltenen Glycidyl(meth)acrylatcopolymeren handelt es sich um solche mit einem Epoxidäquivalentgewicht zwischen 250 und 1000, bevorzugt zwischen 300 und 600, bevorzugt zwischen 300 und 450. Die Glycidyl(meth)acrylatcopolymeren besitzen beispielsweise Glasübergangstemperaturen zwischen 30 und 120°C, bevorzugt zwischen 30 und 90°C, ihre zahlenmittleren Molekularmassen (M_n) betragen beispielsweise zwischen 1000 und 10000, bevorzugt zwischen 1000 und 5000.

Neben Glycidylacrylat und/oder Glycidylmethacrylat entsprechend einem Epoxidäquivalentgewicht zwischen 250 und 1000 enthalten die Glycidyl(meth)acrylatcopolymeren ein oder mehrere Comonomere, deren Auswahl im allgemeinen unter olefinisch ungesättigten Monomeren ohne weitere funktionelle Gruppen getroffen wird. Beispiele für solche Comonomere sind monovinylaromatische Verbindungen wie Styrol, Vinyltoluol, Methylstyrol, p-tert.-Butylstyrol, Vinyl-naphthalin; Vinylester von aliphatischen Carbonsäuren, wie z. B. Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylester verzweigter Carbonsäuren, wie Versäurevinylester; Vinylether, beispielsweise Methyl-, Ethyl- oder Alkylvinylether mit 3 bis 6 C-Atomen; (Meth)acrylnitril; (Meth)acrylamid; Ester und Amide von alpha,beta-olefinisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren wie Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure; insbesondere aber (Cyclo)alkyl(meth)acrylate, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, die verschiedenen isomeren Butyl(meth)acrylate, n-Pentyl(meth)acrylat, Amyl(meth)acrylat, n-Hexyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, isomere Octyl(meth)acrylate, z. B. 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, n-Decyl(meth)acrylat, n-Dodecyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat. Comonomere vom Typ mehrfach ungesättigter Verbindungen wie Divinylbenzol, Ethandioldi(meth)acrylat, Hexandioldi(meth)acrylat, Glycerintris(meth)acrylat können in kleinen Anteilen in den Glycidyl(meth)acrylatcopolymeren enthalten sein; beispielsweise kann ihr Mengenanteil 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren zur Herstellung der Glycidyl(meth)acrylatcopolymeren betragen.

Es können auch Comonomere mit im Pulverklarlack gegebenenfalls reaktiven, funktionellen Gruppen in den Glycidyl(meth)acrylatcopolymeren enthalten sein. Beispiele für solche Comonomere sind insbesondere solche mit Hydroxylgruppen, wie Hydroxyethyl(meth)acrylat, die isomeren Hydroxypropyl und Hydroxybutyl(meth)acrylate, oder solche mit gegebenenfalls veretherten N-Alkylolgruppen wie N-Methylol(meth)acrylamid oder N-Alkoxyalkyl(meth)acrylamide. Comonomere mit Carboxylgruppen sind bevorzugt nicht in den Glycidyl(meth)acrylatcopolymeren enthalten.

Die Glycidyl(meth)acrylatcopolymeren werden durch radikalische Copolymerisation hergestellt, beispielsweise durch Emulsions- oder Suspensionspolymerisation, insbesondere durch Lösungs- oder Substanzpolymerisation. Dabei wird die Polymerisation mit üblichen Radikalinitiatoren, beispielsweise Peroxid- oder Azoinitiatoren eingeleitet und gegebenenfalls unter Verwendung üblicher Regler, wie beispielsweise dimeres alpha-Methylstyrol oder Mercaptoverbindungen durchgeführt. Es handelt sich dabei um dem Fachmann bekannte Standardverfahrensweisen der radikalischen Copolymerisation, die keiner Erläuterung bedürfen.

Bei den in den Pulverklarlacken enthaltenen Härtern handelt es sich um ein oder mehrere niedermolekulare oder polymere Verbindungen mit durchschnittlich 2 oder mehr, bevorzugt zwei Carboxylfunktionen pro Molekül und/oder Anhydride davon. Bei den Anhydridgruppen handelt es sich um latent gebundene Carboxylgruppen, wobei jede Anhydridgruppe als eine Carboxylgruppe zu rechnen ist.

Beispiele für carboxylfunktionelle Härter sind aliphatische Dicarbonsäuren und - soweit existent - deren intramoleku-

lare Anhydride, wie z. B. Adipinsäure, Pimelinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure(anhydrid), Glutarsäure(anhydrid), insbesondere bevorzugt ist 1,12-Dodecandicarbonsäure. Auch feste Dicarbonsäurepolyanhydride mit gewichtsmittleren Molekulargewichten Mw beispielsweise von 1000 bis 5000 können verwendet werden, beispielsweise Adipinsäure(poly)anhydrid, Azelainsäure(poly)anhydrid, Sebazinsäure(poly)anhydrid, 1,12-Dodecandicarbonsäure(poly)anhydrid. Die Polyanhydride können im Gemisch mit den aliphatischen Dicarbonsäuren als Härter eingesetzt werden oder im Gemisch mit Hydroxycarbonsäuren, die Schmelzpunkte zwischen 40°C und 150°C besitzen, z. B. 12-Hydroxystearinsäure, 2-, 3- bzw. 10-Hydroxyoctadecansäure, Hydroxymyristinsäure. Weitere Beispiele für carboxylfunktionelle Härter sind carboxylfunktionelle Polymere, wie z. B. Polyester, Polyurethane, (Meth)acryl copolymere, carboxylfunktionelle Oligourethane, carboxylfunktionelle Oligoester, z. B. aus einem einzigen aliphatischen Diol mit gradzahliger Anzahl von C-Atomen und aus einer einzigen aliphatischen Dicarbonsäure mit geradzahlgiger Anzahl von C-Atomen aufgebaute Oligoesterdicarbonsäuren mit einem errechneten Molekulargewicht von 219 bis 912 und einer Säurezahl von 123 bis 513 mg KOH/g der allgemeinen Formel $\text{HOOCR}(\text{COOR}'\text{OOCR})_n\text{COOH}$, in der R einen zwischen zwei Carboxylgruppen angeordneten Rest einer aliphatischen Dicarbonsäure mit geradzahlgiger Anzahl von C-Atomen, ausgewählt aus Bernsteinsäure, Adipinsäure, Suberinsäure oder Sebazinsäure, R' einen zwischen zwei Hydroxylgruppen angeordneten Rest eines aliphatischen Diols mit geradzahlgiger Anzahl von C-Atomen, ausgewählt aus Ethylenglykol, 1,4-Butandiol oder 1,6-Hexandiol und n einen statistischen Mittelwert von 0,7 bis 2,5, bevorzugt von 0,9 bis 2,0 bedeuten. Bevorzugt sind dabei aus Ethylenglykol und Adipinsäure oder insbesondere aus 1,6-Hexandiol und Adipinsäure aufgebaute Oligoesterdicarbonsäuren.

Das Mengenverhältnis von Glycidyl(meth)acrylatcopolymeren und Carbonsäure(anhydrid)härtern in den Pulverklarlacken wird so gewählt, daß ein stöchiometrisches Verhältnis der Epoxidgruppen der Glycidyl(meth)acrylatcopolymeren zu den freien oder latent als Anhydrid gebundenen Carboxylfunktionen der Härter von 1,5 : 1 bis 1 : 1,5, bevorzugt von 1,2 : 1 bis 1 : 1,2 vorliegt. Beispielsweise liegen dabei sich zu 100 Gew.-% ergänzende Gewichtsverhältnisse von 60 bis 90 Gew.-% Glycidyl(meth)acrylatcopolymer zu 10 bis 40 Gew.-% carboxy- und gegebenenfalls anhydrid-funktioneller Härterkomponente vor.

Die zur erfindungsgemäßen Herstellung der Mehrschichtlackierungen verwendeten Pulverklarlacke können übliche Pulverklarlackadditive in üblichen Mengen beispielsweise von 0,1 bis 5 Gew.-% enthalten, wie beispielsweise Verlaufsmittel, Entgasungsmittel wie z. B. Benzoin, Antioxidantien, Lichtschutzmittel, Haftvermittler, Gleitmittel, Katalysatoren sowie rheologiesteuernde Mittel.

Die zur erfindungsgemäßen Herstellung der Mehrschichtlackierungen verwendeten Pulverklarlacke können außerdem farblose Pigmente, z. B. mikronisiertes Titandioxid, Aluminiumoxid oder Siliciumdioxid, enthalten.

Die Herstellung der Pulverklarlacke erfolgt bevorzugt durch Extrudieren des durch trockenes Mischen aller benötigten Komponenten fertig formulierten Pulverklarlackes in Form einer pastösen Schmelze, Abkühlen der Schmelze, Grobzerkleinerung, Feinmahlung und nachgeschaltetes Sieben auf gewünschte Kornfeinheit, beispielsweise auf mittlere Teilchengrößen von 20 bis 90 µm, bevorzugt von 30 bis 70 µm (vgl. Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, Vol. A 18, Seite 481, 1991, Verlag Chemie Weinheim).

Die Pulverklarlacke können auch als wäßrige Pulverklarlackslurry verwendet werden. Dazu müssen sie durch Trocken- oder Naßvermahlung in eine wäßrige Pulverklarlackslurry überführt werden.

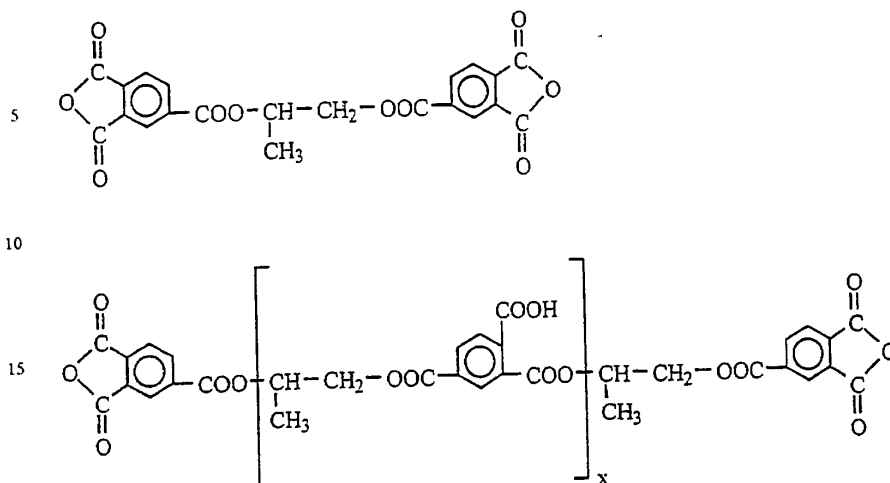
Bei den erfindungsgemäß hergestellten Mehrschichtlackierungen handelt es sich um farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierungen. Sie werden unter Verwendung der vorstehend erläuterten wäßrigen Basislacke und Pulverklarlacke hergestellt. Die wäßrigen Basislacke können nach üblichen Methoden appliziert werden. Bevorzugt werden sie durch Spritzen in einer Trockenschichtdicke von 8 bis 30 µm appliziert. Die Applikation erfolgt bevorzugt im Trocken-in-Naß-Verfahren, d. h. nach einer Ablüftphase, z. B. bei 20 bis 80°C, werden die Basislackeschichten mit dem Pulverklarlack in einer Trockenschichtdicke von bevorzugt 30 bis 80 µm überlackiert und gemeinsam bei Temperaturen von beispielsweise 120 bis 160°C eingebrannt. Der Pulverklarlack kann jedoch auch auf die eingebrannte Basislackeschicht appliziert und getrennt eingebrannt werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Wasserbasislack/Pulverklarlack-Mehrschichtlackierungen zeichnen sich aus durch gute Steinschlagfestigkeit.

Beispiel 1 (Herstellung eines Bindemittels A1))

a) Herstellung eines carboxylfunktionellen, epoxidgruppenhaltigen Polymeren

In eine Lösung von 141 g eines Polyesters (OH-Zahl=88 mg KOH/g), hergestellt auf der Basis von Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Maleinsäureanhydrid, Propanol und Glycerin wie in der DE-A-28 11 913 beschrieben, in 70 g Methyläthylketon, wurden 100 g eines Anhydridgemisches (SZ/H₂O=486 mg KOH/g, hergestellt durch Umsetzung von Trimellithsäureanhydrid mit Propandiol-1,2, bestehend somit aus Trimellithsäureanhydrid und Anhydriden der nachstehenden Formeln



x=1 bis 8

die in 108 g Xylol bei 50°C homogenisiert worden waren, innerhalb 1 Stunde zugetropft. Bei 90°C wurde so lange gerührt, bis das Reaktionsgemisch eine Säurezahl in Wasser von 165 mg KOH/g (100%iges Harz) erreicht hatte. Danach wurden 12 g Wasser zugemischt und nach 6-stündigem Rühren bei 80°C eine Säurezahl in Butanol von 168 mg KOH/g (100%iges Harz) erreicht. Die Gemischtemperatur wurde auf 60°C gesenkt und nach Zugabe von 0,3 g Lithiumbenzoat 132 g eines epoxidierten Leinöls (Epoxidzahl=8,7) innerhalb von 2 Stunden zugetropft und die Mischung so lange gerührt, bis die Säurezahl in Butanol auf 86,5 abgesunken war. Anschließend wurde eine Mischung von 42 g Dimethylamin (60%ig in Wasser) in 860 g Wasser eingerührt. Es wurde eine hellgelbe, opaleszierende Lösung erhalten, aus der bei 0,1 bar und 40°C das organische Lösungsmittel abdestilliert wurde. Nach Filtration wurde eine gelbliche, praktisch klare wäßrige Harzlösung erhalten. Festkörpergehalt: 32 Gew.-% (1 Stunde bei 125°C).

b) Herstellung einer Polymerisatdispersion

In einen Reaktor, ausgerüstet mit Rührer, Rückflußkühler, Innenthermometer und Dosiervorrichtung für die Monomeren, sowie den Initiator, wurden 705 g der in a) erhaltenen wäßrigen (32%igen) Dispersion und 196 g Wasser gefüllt. Diese Mischung wurde unter Rühren auf 80°C erwärmt und eine Lösung von 0,5 g Ammoniumperoxydisulfat in 35 g Wasser zugesetzt. 5 Minuten nach der Zugabe des Initiators wurden 35 g einer Monomerenmischung aus 125 g Methylmethacrylat, 94 g n-Butylacrylat und 17 g Glycidylmethacrylat zugesetzt und nach weiteren 15 Minuten Vorpolymerisation wurde die verbliebene Monomermenge über 2 Stunden zudosiert. 10 Minuten nach Beendigung der Zugabe wurden weitere 0,2 g Ammoniumperoxydisulfat, gelöst in 10 g Wasser, innerhalb von 10 Minuten zugesetzt und der Ansatz noch 2 Stunden bei 80°C gerührt, um vollständigen Umsatz zu erzielen. Es resultierte eine stabile wäßrige Dispersion, die mit deionisiertem Wasser auf einen Feststoffgehalt von 40 Gew.-% eingestellt wurde.

Beispiel 2 (Herstellung eines Bindemittels B1))

1005 g eines linearen Polyesters (aufgebaut aus Adipinsäure, Isophthalsäure und Hexandiol mit einer OH-Zahl von 102) werden auf 90°C erwärmt und es werden 1,8 g Trimethylpropan sowie 393 g Isophorondiisocyanat zugesetzt. Bei 90°C wird umgesetzt bis die NCO-Zahl 3,8 beträgt. Nach Abkühlen auf 60°C werden eine Lösung aus 35,3 g Dimethylolpropionsäure, 26,1 g Triethylamin und 250 g N-Methylpyrrolidon zugegeben. Nach Erwärmen auf 80°C wird gehalten, bis eine NCO-Zahl von 1,5 erreicht ist. Es wird mit der molaren Menge deionisiertem Wasser gemischt und die Lösung wird bei 80°C gehalten, bis kein NCO mehr nachweisbar ist. Anschließend wird der Ansatz durch Zugabe von deionisiertem Wasser in eine wäßrige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 30 Gew.-% überführt.

Beispiel 3 (Herstellung eines Bindemittels B1))

339 g eines Polyesters aus Adipinsäure, Hexandiol und Isophthalsäure (OH-Zahl 104) und 19 g Dimethylolpropionsäure werden in 160 g N-Methylpyrrolidon gelöst und auf 40°C erwärmt. Danach werden 125 g Isophorondiisocyanat so zugegeben, daß eine Reaktionstemperatur von 80°C nicht überschritten wird. Es wird so lange gehalten, bis ein NCO-Gehalt von 2% (bezogen auf Festharz) bestimmt nach DIN 53 185 erreicht ist. Danach werden nacheinander 14,6 g 3-Aminopropyltriethoxysilan und 16,2 g Diethanolamin zugegeben. Die Reaktionsmischung wird solange bei 80°C gehalten bis keine freien NCO-Gruppen mehr nachweisbar sind (Titration). Zur Neutralisation wird eine Mischung von 12,6 g Triethylamin und 12,6 g deionisiertem Wasser zugegeben und gut eingearbeitet. Anschließend wird der Ansatz durch Zugabe von deionisiertem Wasser in eine wäßrige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 30 Gew.-% überführt.

Beispiel 4 (Herstellung eines Bindemittels B2))

145,4 g eines Polyesters aus Adipinsäure, Neopentylglykol und Isophthalsäure (OH-Zahl: 109 mg KOH/g) und 8,0 g Dimethylolpropionsäure werden in 69,6 g N-Methylpyrrolidon gelöst und auf 40°C erwärmt. Danach werden 55,8 g Isophorondiisocyanat so zugegeben, daß eine Reaktionstemperatur von 80°C nicht überschritten wird. Es wird solange gehalten bis ein NCO-Gehalt von 2% (bezogen auf Festharz und bestimmt nach DIN 53185) erreicht ist. Danach werden nacheinander 7,0 g 3-Aminopropyltriethoxysilan, 12,2 g Dodecanol und 2,0 g Hydroxyethylmethacrylat zugegeben. Die Reaktionsmischung wird solange bei 80°C gehalten bis keine freien NCO-Gruppen mehr nachweisbar sind (Titration). Dann werden 128,0 g Methylmethacrylat zugegeben. Es werden 5,4 g Triethylamin und 5,4 g deionisiertes Wasser zugegeben und gut eingearbeitet. Nach der Zugabe von 864,0 g deionisierten Wassers erhält man eine feinteilige wäßrige Dispersion. Nun werden 250,0 g Butylacrylat, 125,0 g tert.-Butylacrylat und eine Lösung aus 62,0 g deionisierten Wassers und 2,0 g Ammoniumperoxodisulfat bei 80°C über 2 h kontinuierlich zugegeben. Anschließend wird 3 h bei 80°C gehalten und mit deionisiertem Wasser auf einen Festkörpergehalt von 30 Gew.-% eingestellt.

Beispiel 5 (Herstellung einer Aluminiumanteigung)

20,5 g einer handelsüblichen Aluminiumpaste (Metallgehalt 65%) werden mit einer Mischung aus 7,0 g Butoxyethanol und 14,0 g deionisiertem Wasser gut verrührt. Danach werden 4,0 g der Bindemitteldispersion aus Beispiel 1 und 6,0 g der Bindemitteldispersion aus Beispiel 2, 10,0 g Butoxyethanol, 34,7 g deionisiertes Wasser und 3,0 g eines handelsüblichen Polyacrylsäureverdickers (Festkörpergehalt 8 Gew.-%) zugemischt. Mit Dimethylethanolamin wird auf einen pH-Wert von 6,3 eingestellt.

Beispiel 6 (Herstellung einer wäßrigen Schichtsilikatdispersion)

In eine vorgelegte Mischung aus 40 Teilen deionisiertem Wasser und 10 Teilen Butylglykol werden 3 Teile eines Schichtsilikats (Optigel SH der Firma Südchemie) eingestreut und unter dem Dissolver bei höchster Leistungsstufe dispergiert. Danach werden 40 Teile Melaminharz vom Hexamethoxymethylmelamin-Typ und 7 Teile deionisiertes Wasser homogen hinzugemischt.

Herstellung von Wasserbasislacken

Beispiel 7a

Durch homogenes Vermischen nachstehender Bestandteile wird ein Wasserbasislack (Grünmetallic) hergestellt:
 19 Teile der 40 gew.-%igen wäßrigen Polymerisatdispersion aus Beispiel 1,
 17 Teile der 30 gew.-%igen wäßrigen Polyurethandispersion aus Beispiel 2,
 28 Teile deionisiertes Wasser,
 8 Teile Polyacrylsäureverdicker (mit Dimethylethanolamin auf pH 7,5 eingestellt, Festkörpergehalt 8 Gew.-%),
 5 Teile einer grünen Pigmentanreicherung gemäß EP-B-0 581 211, Herstellungsbeispiel 10,
 4 Teile der Aluminiumanteigung aus Beispiel 5,
 3 Teile der wäßrigen Schichtsilikatdispersion aus Beispiel 6,
 9 Teile Butylglykol,
 0,5 Teile eines handelsüblichen Entschäumers auf Acetylendiol-Basis,
 1 Teil Polypropylenglykol (Hydroxylzahl 125 mg KOH/g),
 5,5 Teile deionisiertes Wasser.

Beispiel 7b

Beispiel 7a wird wiederholt mit dem Unterschied, daß anstelle von 17 Teilen der Polyurethandispersion aus Beispiel 2 17 Teile der Polyurethandispersion aus Beispiel 3 verwendet werden.

Beispiel 7c

Beispiel 7a wird wiederholt mit dem Unterschied, daß anstelle von 17 Teilen der Polyurethandispersion aus Beispiel 2 17 Teile der Polyurethandispersion aus Beispiel 4 verwendet werden.

Beispiel 7d

Durch homogenes Vermischen nachstehender Bestandteile wird ein Wasserbasislack (Grünmetallic) hergestellt:
 12,3 Teile der 40 gew.-%igen wäßrigen Polymerisatdispersion aus Beispiel 1,
 26 Teile der 30 gew.-%igen wäßrigen Polyurethandispersion aus Beispiel 2,
 25,7 Teile deionisiertes Wasser,
 8 Teile Polyacrylsäureverdicker (mit Dimethylethanolamin auf pH 7,5 eingestellt, Festkörpergehalt 8 Gew.-%),
 5 Teile einer grünen Pigmentanreicherung gemäß EP-B-0 581 211, Herstellungsbeispiel 10,
 4 Teile der Aluminiumanteigung aus Beispiel 5,
 3 Teile der wäßrigen Schichtsilikatdispersion aus Beispiel 6,
 9 Teile Butylglykol,
 0,5 Teile eines handelsüblichen Entschäumers auf Acetylendiol-Basis.

DE 198 37 601 A 1

1 Teil Polypropylenglykol (Hydroxylzahl 125 mg KOH/g),
5,5 Teile deionisiertes Wasser.

Beispiel 8 (Herstellung eines Pulverklarlacks)

729 g eines epoxidfunktionellen Methacrylpolymers mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 380 und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 2000, 210 g 1,12-Dodecandicarbonsäure, 30 g Lichtschutzmittel (1 : 1-Mischung eines handelsüblichen UV-Absorbers und eines handelsüblichen Lichtschutzmittels auf Basis eines sterisch gehinderten Amins), 12 g eines handelsüblichen Antikratermittels, 3 g Benzoin, 6 g eines handelsüblichen Antioxidans und 8 g eines handelsüblichen Verlaufsmittels werden zunächst trocken gemischt und dann mittels eines Extruders bei 100 bis 120°C dispergiert. Nach Abkühlung und Vorzerkleinerung des Extrudats wird dieses in einer Sichtermühle auf eine mittlere Korngröße von 20 µm zu einem Pulverklarlack vermahlen.

Herstellung von Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierungen

Beispiel 9a-9d

Die Wasserbasislacke aus Beispiel 7a-7d werden jeweils auf ein übliches, phosphatiertes und durch kathodische Tauchlackierung und mit Füller vorbeschichtetes Karosserieblech durch Spritzen in einer Trockenschichtdicke von 15 µm aufgebracht. Nach der Applikation wird bei Raumtemperatur 10 Minuten abgelüftet und anschließend 10 Minuten bei 80°C vorgetrocknet. Anschließend wird mit dem Pulverklarlack aus Beispiel 8 in einer Trockenschichtdicke von 60 µm überlackiert und 30 Minuten bei 145°C (Objekttemperatur) getrocknet.

Die Steinschlagbeständigkeit der so erhaltenen Mehrschichtlackierungen wurde mittels des Steinschlag-Prüfgeräts nach VDA (Fa. Erichsen, Modell 508) bei +20°C geprüft. Dabei wurde zweimal mit je 500 g Stahlschrot (kantig, 4-5 mm) beschossen bei einer Beschleunigung des Stahlschrots durch Druckluft von 2 bar. Für die Lackierungen der Beispiele 9a bis 9c ergaben sich Kennwerte für die Decklackhaftung von 3, für die Lackierung aus Beispiel 9d lag der Kennwert bei 2-3 (Bewertung: 0=keine Abplatzung, 10=vollständige Enthaftung).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Mehrschichtlackierung durch Auftrag einer Basislackschicht unter Verwendung eines wäßrigen, ein oder mehrere Pigmente, Bindemittel, gegebenenfalls Füllstoffe, Vernetzer, Lösemittel und/oder lackübliche Additive enthaltenden Basislacks auf ein gegebenenfalls vorbeschichtetes Substrat, und anschließend einer Klarlackschicht unter Verwendung eines Pulverklarlacks, der als Bindemittel Glycidyl(meth)acrylatcopolymere mit einem Epoxidäquivalentgewicht zwischen 250 und 1000 und als Härter ein oder mehrere niedermolekulare oder polymere Verbindungen mit durchschnittlich 2 oder mehr Carboxylfunktionen pro Molekül und/oder Anhydride davon enthält, wobei die Epoxidgruppen der Glycidyl(meth)acrylatcopolymeren in einem Verhältnis von 1,5 : 1 bis 1 : 1,5 zu den freien und/oder latent als Anhydrid gebundenen Carboxylfunktionen der Härter vorliegen, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein wäßriger Basislack verwendet wird, der als Bindemittel enthält:
 - A) 15 bis 80 Gew.-% eines Reaktionsproduktes A1) aus
 - a) 5 bis 95 Gew.-% eines carboxyfunktionellen Polykondensats, das zusätzlich Epoxidgruppen enthalten kann, und
 - b) 95 bis 5 Gew.-% mindestens eines radikalisch polymerisierbaren olefinisch ungesättigten Monomeren, wobei sich die Mengenangaben der Bestandteile a) und b) auf den Festkörper beziehen und ihre Summe stets 100 Gew.-% beträgt, das erhalten wurde durch Polymerisation von b) in Anwesenheit von a), und/odercisns carboxyfunktionellen (Meth)acrylemulsionscopolymeren A2),
 - B) 85 bis 20 Gew.-% eines carboxyfunktionellen Polyurethanharzes B1) und/oder eines durch radikalische Polymerisation von olefinisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von wäßrig dispergierten carboxyfunktionellen Polyurethanharzen hergestellten Hybridpolymeren B2), wobei die Summe der Gew.-% von A) und B) 100 Gew.-% ergibt, und
 - C) 0 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus A) und B), eines oder mehrerer weiterer von A) und B) unterschiedlicher Bindemittel, wobei sich sämtliche Gew.-%-Angaben jeweils auf den Festkörper beziehen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Pulverklarlack trocken-in-naß auf die Basislackschicht appliziert wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das carboxyfunktionelle Polykondensat A1a) das Umsetzungsprodukt ist von
 - i) einer oder mehreren Polycarbonsäuren,
 - ii) einem oder mehreren Neutralisationsmitteln und
 - iii) einem oder mehreren Hydroxylgruppen enthaltenden Polymeren und/oder Polykondensaten mit einer Hydroxylzahl von 20 bis 150 mg KOH/g.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente iii) ein (Meth)acrylcopolymeres oder ein Polyester ist.

DE 198 37 601 A 1

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das carboxyfunktionelle Polyurethanharz B1) und/oder das Hybridpolymer B2) Siloxanbrücken enthält.
6. Mehrschichtlackierung, erhalten nach dem Verfahren aus einem der Ansprüche 1 bis 5.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -